# Thèse de Docteur-Ingénieur

*présentée*

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE I

*PAR*

**Nicolas TYRODE**
Ingénieur E. F. P.

---

**SUJET**

## Délignification des végétaux par le dioxyde d'azote

---

*Soutenue le 11 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen*

**JURY**

MM. P. TRAYNARD *Président*

G. CAUQUIS
A. ROBERT
J. DEFAYE
} *Examinateurs*

# Thèse de Docteur-Ingénieur

présentée

à L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE (I)

par

Nicolas TYGODE
Ingénieur E.T.P.

---

SUJET

## Délignification des végétaux par le dioxyde d'azote

---

*Soutenue le 11 juillet 1972 devant la Commission d'Examen*

JURY

MM. P. TRAYNARD — Président

G. CAUQUIS
A. ROBERT
J. DEFAYE — Examinateurs

# Thèse de Docteur-Ingénieur

*présentée*

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE I

*PAR*

**Nicolas TYRODE**
Ingénieur E. F. P.

---

**SUJET**

## Délignification des végétaux par le dioxyde d'azote

---

*Soutenue le 11 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen*

**JURY**

MM. P. TRAYNARD *Président*

G. CAUQUIS
A. ROBERT
J. DEFAYE
} *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

*Président* : *Monsieur Michel SOUTIF*
*Vice-Président* : *Monsieur Gabriel CAU*

PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des fluides |
| | ARNAUD Georges | Clinique des maladies infectieuses |
| | ARNAUD Paul | Chimie |
| | AUBERT Guy | Physique approfondie |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie |
| MM. | BARBIER Jean-Claude | Physique expérimentale |
| | BARBIER Reynold | Géologie appliquée |
| | BARJON Robert | Physique nucléaire |
| | BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose |
| | BARRA Jean-René | Statistiques |
| | BARRIE Joseph | Clinique chirurgicale |
| | BENOIT Jean | Radioélectricité |
| | BERNARD Alain | Mathématiques pures |
| | BESSON Jean | Electrochimie |
| | BEZES Henri | Chirurgie générale |
| | BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| | BOLLIET Louis | INformatique (IUT B) |
| | BONNET Georges | Electrotechnique |
| | BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique |
| | BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale |
| | BONNIER Etienne | Electrochimie Electrométallurgie |
| | BOUCHERLE André | Chimie et Toxicologie |
| | BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| | BRAVARD Yves | Géographie |
| | BRISSONNEAU Pierre | Physique du solide |
| | BUYLE-BODIN Maurice | Electronique |
| | CABANAC Jean | Pathologie chirurgicale |
| | CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologie |
| | CALAS François | Anatomie |
| | CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie |
| | CAU Gabriel | Médecine légale et Toxicologie |
| | CAUQUIS Georges | Chimie organique |
| | CHABAUTY Claude | Mathématiques Pures |
| | CHARACHON Robert | Oto-Rhino-Laryngologie |
| | CHATEAU Robert | Thérapeutique |
| | COEUR André | Pharmacie chimique |
| | CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique |
| | COUDERC Pierre | Anatomie Pathologique |
| | CRAYA Antoine | Mécanique |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale |
| MM. | DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| | DEGRANGE Charles | Zoologie |
| | DESSAUX Georges | Physiologie animale |
| | DODU Jacques | Mécanique appliquée |
| | DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| | DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| | DUCROS Pierre | Cristallographie |
| | DUGOIS Pierre | Clinique de dermatologie et Syphiligraphie |
| | FAU René | Clinique neuro-psychiatrique |
| | FELICI Noël | Electrostatique |
| | GAGNAIRE Didier | Chimie physique |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | GALLISSOT François | Mathématiques Pures |
| | GALVANI Octave | Mathématiques Pures |
| | GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| | GERBER Robert | Mathématiques Pures |
| | GIRAUD Pierre | Géologie |
| | KLEIN Joseph | Mathématiques Pures |
| Mme | KOFLER Lucie | Botanique et Physiologie végétale |
| MM. | KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques Pures |
| | KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| | KUNTZMANN Jean | Mathématiques Appliquées |
| | LACAZE Albert | Thermodynamique |
| | LACHARME Jean | Biologie végétale |
| | LATREILLE René | Chirurgie générale |
| | LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique |
| | LAURENT Pierre | Mathématiques Appliquées |
| | LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| | LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| | LOUP Jean | Géographie |
| Mle | LUTZ Elisabeth | Mathématiques Pures |
| MM. | MALGRANGE Bernard | Mathématiques Pures |
| | MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| | MARTIN-NOEL Pierre | Seméiologie médicale |
| | MASSEPORT Jean | Géographie |
| | MAZARE Yves | Clinique médicale A |
| | MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| | MOURIQUAND Claude | Histologie |
| | MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| | NEEL Louis | Physique du Solide |
| | OZENDA Paul | Botanique |
| | PAUTHENET René | Electrotechnique |
| | PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques Pures |
| | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| | PERRET René | Servomécanismes |
| | PILLET Emile | Physique industrielle |
| | RINALDI Renaud | Physique |
| | ROGET Jean | Clinique de pédiatrie et de puériculture |
| | SANTON Lucien | Mécanique |
| | SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| | SENGEL Philippe | Zoologie |
| | SILBERT Robert | Mécanique des fluides |
| | SOUTIF Michel | Physique générale |
| | TANCHE Maurice | Physiologie |
| | TRAYNARD Philippe | Chimie générale |
| | VAILLAND François | Zoologie |
| | VALENTIN Jacques | Physique Nucléaire |
| | VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique |
| Mme | VERAIN Alice | Pharmacie galénique |
| M. | VERAIN André | Physique |
| Mme | VEYRET Germaine | Géographie |
| MM. | VEYRET Paul | Géographie |
| | VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |
| | YOCCOZ Jean | Physique nucléaire théorique |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BULLEMER Bernhard | Physique |
| | HANO JUN ICHI | Mathématiques Pures |
| | STEPHENS Michaël | Mathématiques Pures |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BEAUDOING André | Pédiatrie |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. | BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques Appliquées |
| | BIAREZ Jean-Pierre | Mécan ique |
| | BONNETAIN Lucien | Chimie minérale |
| Mme | BONNIER Jane | Chimie générale |
| MM. | CARLIER Georges | Biologie végétale |
| | COHEN Joseph | Electrotechnique |
| | COUMES André | Radioélectricité |
| | DEPASSEL Roger | Mécanique des Fluides |
| | DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| | DESRE Pierre | Métallurgie |
| | GAUTHIER Yves | Sciences biologiques |
| | GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| | GERMAIN Jean Pierre | Mécanique |
| | GIDON Paul | Géologie et Minéralogie |
| | GLENAT René | Chimie organique |
| | HACQUES Gérard | Calcul numérique |
| | JANIN Bernard | Géographie |
| Mme | KAHANE Josette | Physique |
| MM. | MULLER Jean-Michel | Thérapeutique |
| | PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie |
| | POULOUJADOFF Michel | Electrotechnique |
| | REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| | REVOL Michel | Urologie |
| | REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| | ROBERT André | Chimie papetière |
| | SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie |
| | SARROT-REYNAULD Jean | Géologie |
| | SIBILLE Robert | Construction Mécanique |
| | SIROT Louis | Chirurgie générale |
| Mme | SOUTIF Jeanne | Physique générale |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | | |
|---|---|---|
| Mle | AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| | ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. | AMBLARD Pierre | Dermatologie |
| | AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| | ARMAND Yves | Chimie |
| | BEGUIN Claude | Chimie organique |
| | BELORIZKY Elie | Physique |
| | BENZAKEN Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BILLET Jean | Géographie |
| | BLIMAN Samuel | Electronique (EIE) |
| | BLOCH Daniel | Electrotechnique |
| Mme | BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. | BOUCHET Yves | Anatomie |
| | BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BOUVARD Maurice | Mécanique des Fluides |
| | BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) |
| | BRUGEL Lucien | Energétique |
| | BUISSON Roger | Physique |
| | BUTEL Jean | Orthopédie |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| | CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| | CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| | CHIBON Pierre | Biologie animale |
| | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique |
| | COLOMB Maurice | Biochimie médicale |
| | CONTE René | Physique |
| | CROUZET Guy | Radiologie |
| | DURAND Francis | Métallurgie |
| | DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. | FAURE Jacques | Médecine légale |
| | GAVEND Michel | Pharmacologie |
| | GENSAC Pierre | Botanique |
| | GIDON Maurice | Géologie |
| | GRIFFITHS Michaël | Mathématiques Appliquées |
| | GROULADE Joseph | Biochimie médicale |
| | HOLLARD Daniel | Hématologie |
| | HUGONOT Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| | IVANES Marcel | Electricité |
| | JALBERT Pierre | Histologie |
| | JOLY Jean-René | Mathématiques Pures |
| | JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide |
| | JULLIEN Pierre | Mathématiques Pures |
| | KAHANE André | Physique Générale |
| | KUHN Gérard | Physique |
| Mme | LAJZEROWICZ Jeannine | Physique |
| MM. | LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| | LANCIA Roland | Physique atomique |
| | LE JUNTER Noël | Electronique |
| | LEROY Philippe | Mathématiques |
| | LOISEAUX Jean-Marie | Physique Nucléaire |
| | LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique Nucléaire |
| | LUU DUC Cuong | Chimie organique |
| | MACHE Régis | Physiologie végétale |
| | MAGNIN Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | MARECHAL Jean | Mécanique |
| | MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| | MAYNARD Roger | Physique du Solide |
| | MICHOULIER Jean | Physique (IUT A) |
| | MICOUD Max | Maladies infectieuses |
| | MOREAU René | Hydraulique (INP) |
| | NEGRE Robert | Mécanique |
| | PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| | PECCOUD François | Analyse (IUT B) |
| | PEFFEN René | Métallurgie |
| | PELMONT Jean | Physiologie animale |
| | PERRET Jean | Neurologie |
| | PERRIN Louis | Pathologie expérimentale |
| | PFISTER Jean-Claude | Physique du Solide |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| Mle | PIERY Yvette | Biologie animale |
| MM. | RACHAIL Michel | Médecine interne |
| | RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| | RICHARD Lucien | Botanique |
| Mme | RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. | ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | ROUGEMONT (DE) Jacques | Neuro-Chirurgie |
| | SHAN Jean-Claude | Chimie Générale |
| | STIEGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| | STOEBNER Pierre | Anatomie pathologique |
| | VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques Appliquées |
| | VEILLON Gérard | Mathématiques Appliquées (INP) |
| | VIALON Pierre | Géologie |
| | VOOG Robert | Médecine interne |
| | VROUSSOS Constantin | Radiologie |
| | ZADWORNY François | Electronique |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BOUDOURIS Georges | Radioélectricité |
| | CHEEKE John | Thermodynamique |
| | GOLDSCHMIDT Hubert | Mathématiques |
| | SIDNEY STUARD | Mathématiques Pures |
| | YACOUD Mahmoud | Médecine légale |

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

| | | |
|---|---|---|
| Mme | BERIEL Hélène | Physiologie |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

A Monsieur le Professeur ROBERT,

A tous les miens.

Ce travail a été effectué à l'Ecole Française de Papeterie, dans le cadre des programmes de recherches du laboratoire de Chimie.

Monsieur TRAYNARD, Directeur de l'Ecole Française de Papeterie et Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE I, m'a fait l'honneur de bien vouloir assurer la présidence du Jury ; qu'il trouve, ici, l'expression de mes plus vifs remerciements.

Monsieur ROBERT, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE I et à l'Ecole Française de Papeterie, a dirigé ce travail et m'a constamment prodigué conseils et encouragements ; ses nombreuses critiques et suggestions m'ont été éminemment profitables et je suis heureux de lui exprimer mon profond et fidèle attachement.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur CAUQUIS, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE I, pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.

Monsieur DEFAYE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a bien voulu accepter d'examiner ce travail ; je lui en suis très reconnaissant.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur CHENE, ancien Directeur de l'Ecole Française de Papeterie, qui a eu la gentillesse de m'accueillir dans ses laboratoires ; il m'est très agréable de l'assurer de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements vont également à mes camarades et tout le personnel de l'Ecole pour les multiples services qu'ils m'ont rendus et pour l'ambiance aussi sympathique que cordiale qu'ils ont su créer autour de moi lors de la réalisation de ce travail.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I - LE DIOXYDE D'AZOTE

I - Propriétés physiques ..... 4
II - Préparations ..... 9
III - Propriétés chimiques ..... 9
IV - Structure ..... 11
V - Dosage ..... 12

CHAPITRE II - METHODES ET TECHNIQUES DE RECHERCHE ET D'ANALYSE

I - Analyse élémentaire ..... 14
II - Méthodes de dosage ..... 15
III - Indices chimiques sur les pâtes ..... 17
IV - Mesures physiques sur les pâtes ..... 18
V - Méthylation ..... 19
VI - Chromatographie ..... 19
VII - Spectrographie ..... 21

CHAPITRE III - ETUDE DE LA DELIGNIFICATION

I - Schéma général de la mise en pâte ..... 24
II - Essais en discontinu ..... 26
1 - Essais en autoclave ..... 26
2 - Détermination de la consommation en dioxyde ..... 31
III - Essais en continu .....
1 - Influence sur les qualités de la pâte de la durée de l'hydrolyse ..... 35
2 - Influence du pourcentage de soude introduite pour l'extraction alcaline ..... 40
3 - Influence de la température dans l'extraction alcaline ..... 48
4 - Possibilités d'effectuer l'extraction alcaline par l'ammoniac ..... 54
5 - Récupération des liqueurs résiduaires ..... 54
6 - Corrélations ..... 56
IV - Conclusion ..... 59

CHAPITRE IV - APPLICATION DE LA DELIGNIFICATION PAR $NO_2$ A LA PREPARATION DE PATES PAPETIERES

I - Etude d'une pâte de résineux ..... 62
II - Essais sur un feuillu ..... 68
III - Conclusion ..... 71

CHAPITRE V - ETUDE DES LIQUEURS RESIDUAIRES

I - Schéma général de l'analyse..... 72
II - Recherche générale des oses présents dans les liqueurs résiduaires..... 77
III - Produits d'extraction de la solution H'..... 84
IV - Etude des lignines extraites des liqueurs résiduaires..... 85
1 - Etude comparative de H et L ..... 85
2 - Hydrolyse alcaline de la nitrolignine L..... 93
3 - Etude sommaire de Ls hydrolysé..... 94
V - Conclusion..... 99

APPENDICE

I - Délignification et nitration..... 100
II - Etude de l'hydrolyse..... 102

CONCLUSION.....110

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....114

# INTRODUCTION

Deux grandes classes de procédés sont utilisées pour la fabrication des pâtes chimiques cellulosiques à partir des végétaux : les procédés dits "au bisulfite" et les procédés alcalins, plus spécialement le procédé "au sulfate". Ces techniques ont évolué au cours des années pour des raisons économiques mais surtout grâce aux progrès techniques et scientifiques réalisés dans ce domaine. Les buts recherchés restent toujours une amélioration des rendements et des qualités de pâtes avec une délignification maximale tout en conservant dans les pâtes la majeure quantité des polysaccharides, cellulose et hémicelluloses. De plus, à l'heure actuelle, de nouveaux problèmes, difficiles à résoudre, sont posés par l'obligation de limiter, voire de supprimer la pollution de l'atmosphère et des cours d'eau. Il est bien évident, dans ces conditions, que tout procédé nouveau de fabrication de pâtes cellulosiques ne peut être exploitable industriellement que dans la mesure où il permet de pallier ces inconvénients de pollution.

Parallèlement aux procédés classiques mentionnés plus haut, d'autres techniques de fabrication des pâtes cellulosiques ont connu un développement beaucoup plus limité. Une des plus importantes, surtout par le volume des recherches qu'elle a suscitées, est relative à l'emploi d'acide nitrique. L'action délignifiante de l'acide nitrique est connue

depuis fort longtemps puisque PAYEN en 1838 fut un des premiers à l'utiliser pour isoler la cellulose du bois. Depuis cette époque, de nombreuses études ont été entreprises en vue d'une application industrielle et ont fait l'objet de multiples brevets ; on peut citer à ce sujet les procédés DESFORGES Mac LAUGHLIN, LOUICHE et DELBAY. A peu près toutes les concentrations en $HNO_3$ comprises entre 0 et 45 % ont été étudiées.

Les procédés nitriques ou plutôt nitrosodiques consistent à traiter le bois par des solutions d'acide nitrique, plus ou moins concentrées, à température plus ou moins élevée, dépendant de la concentration utilisée. A ce stade, le bois garde encore sa structure compacte et sa cohésion. Pour que les fibres puissent se séparer, il faut traiter ce "bois nitrique" par une solution alcaline. Ce procédé semble assez séduisant à première vue car il présente certains avantages : temps de cuisson relativement court, basse température de cuisson, rendement en pâte assez élevé pour une pâte chimique, appareillage simplifié, possibilité d'obtenir directement des pâtes blanchies. Mais dès que l'on examine la rentabilité et certaines difficultés d'exploitation, on comprend mieux pourquoi ce procédé, en apparence si simple, n'a pas connu le développement que l'on pouvait espérer.Les principaux inconvénients résultent des difficultés d'imprégnation entraînant une dépense excessive de réactifs et des problèmes délicats de récupération de l'acide nitrique dans les eaux usées. Employé à faible concentration, l'acide nitrique ne pénètre pas à coeur les copeaux ; si on élève la concentration, la pénétration est plus facile mais la récupération de l'acide dans la liqueur résiduaire présente de sérieuses difficultés. De plus, une quantité assez importante d'acide nitrique est réduite en produits irrécupérables : azote et oxyde nitreux. Enfin, la neutralisation de produits à fonction acide, qui ont pris naissance lors de l'attaque nitrique, nécessite des quantités notables de soude, et cette solution alcaline résiduaire est difficilement récupérable. Tout ceci explique, en grande partie, pourquoi ce procédé n'a pas connu davantage de développement.

Les recherches entreprises en vue d'applications industrielles, ont, bien sûr, entraîné des études théoriques plus ou moins poussées de la réaction de l'acide nitrique sur les produits d'accompagnement de la cellulose dans les végétaux. Il faut citer, à ce sujet, les travaux de

ROBERT (1) qui nitre en milieu acétique les "précurseurs" des lignines et leurs dérivés, et montre ainsi le rôle de l'acide nitrique : agent de nitration et d'oxydation. Un autre point important, rappelé par NIKITINE dans ses travaux, est l'influence de la présence de produits nitreux, favorisant le déclenchement de la réaction en solution aqueuse. Plus récemment, BOLKER (2) délignifie du bois avec une solution contenant de l'acide nitrique et des pourcentages variables d'acide nitreux formé "in situ" à partir du nitrite de sodium : la facilité de mise en pâte est considérablement améliorée et le taux de délignification croît avec la quantité de nitrite de sodium ajouté, toutes autres conditions restant constantes.

En ce qui concerne l'utilisation des autres composés oxygénés de l'azote comme agents de délignification, et principalement le dioxyde d'azote, on trouve dans la littérature les compte-rendus de quelques études (3-4) ayant d'ailleurs conduit à plusieurs brevets (5, 6); mais ces travaux sont relatifs à des solutions de dioxyde d'azote dans différents solvants comme le DMSO et le DMF. Par contre, on ne trouve que peu de renseignements concernant l'action délignifiante de ce composé à l'état gazeux. On peut citer les essais de SHIMODA (7), qui fait réagir des vapeurs nitreuses (mélange NO et $NO_2$) pendant quatre heures sur du pin sylvestre japonais et traite ensuite ce "bois nitrique" par une solution alcaline à 4 % de soude. La consommation de dioxyde d'azote varie de 40 à 52 % en poids par rapport au bois; les rendements en pâte sont compris entre 43 et 50 %.

Il est d'ailleurs assez curieux de constater le peu d'intérêt porté à la possibilité de délignifier du bois en utilisant des réactifs gazeux. Il semble pourtant, sans penser à la commercialisation d'un tel procédé, que la fabrication d'une pâte dans des conditions entièrement différentes de celles utilisées couramment, devrait être explorée à fond.

Les résultats présentés ici répondent à un double objectif :

- étudier les possibilités de délignification du bois avec du dioxyde d'azote gazeux et en définir les conditions optimales.
- comparer les propriétés et caractéristiques de la pâte obtenue à celles des pâtes fournies par les procédés "nitro-sodiques" classiques.

# CHAPITRE I

## LE DIOXYDE D'AZOTE

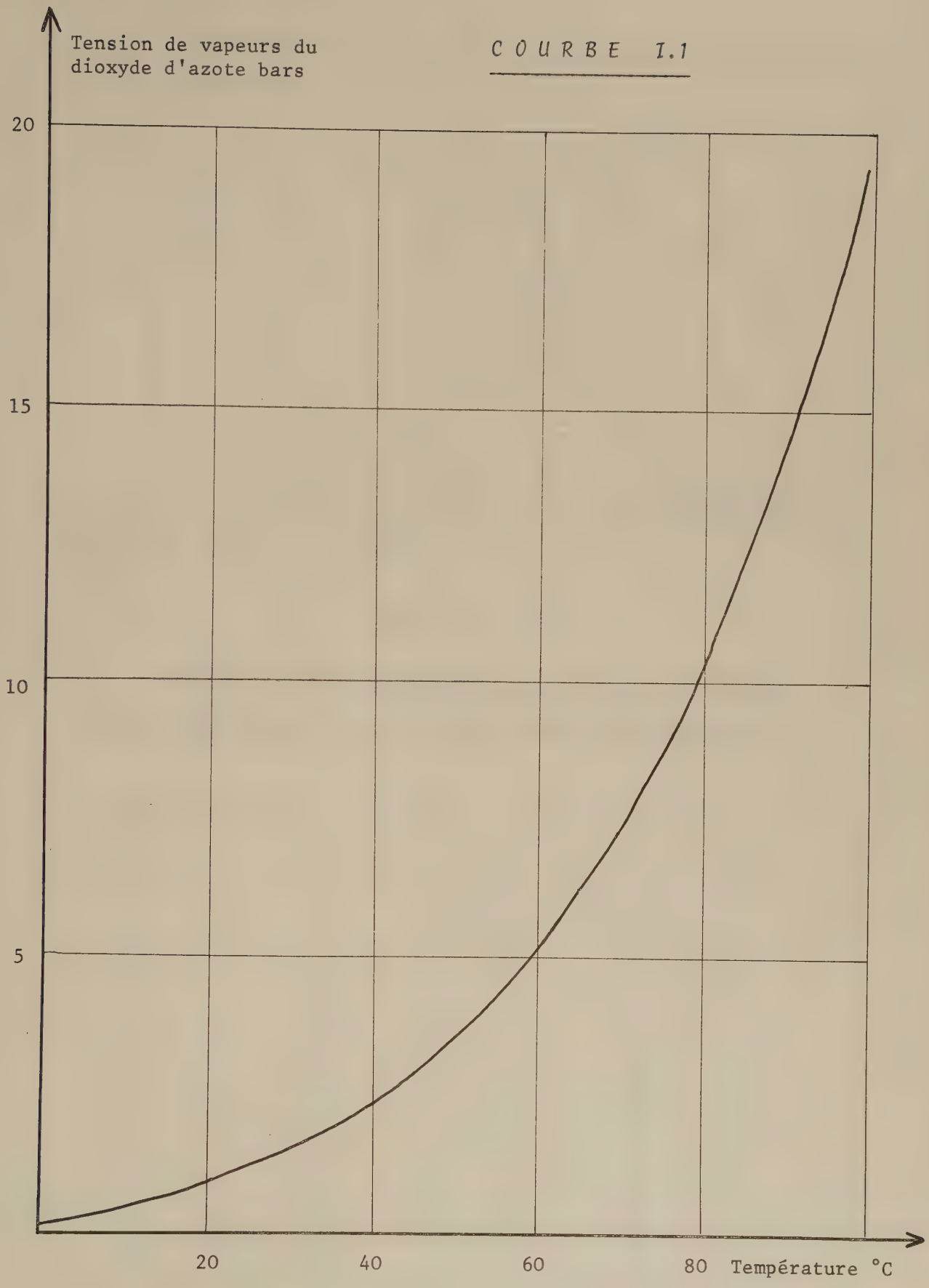
### I - PROPRIETES PHYSIQUES -

Le dioxyde, $NO_2$ ou $N_2O_4$, appelé improprement"peroxyde d'azote", est un liquide rouge-brun à la température ordinaire, dont l'analyse centésimale correspond à environ 30 % d'azote et 70 % d'oxygène. A basse température, il se présente sous forme de cristaux incolores, fondant à - 10°. Sa température d'ébullition est de 21°C sous une pression de 760 mm de mercure. Sa tension de vapeur en fonction de la température est donnée dans le tableau I.1 et représentée par la courbe I.1.

TABLEAU I.1

VARIATION DE LA TENSION DE VAPEUR AVEC LA TEMPERATURE

| Température °C | Pression bars | Température °C | Pression bars | Température °C | Pression bars |
|---|---|---|---|---|---|
| - 11,2 | 0,19 | 48,9 | 3,39 | 104,4 | 23,4 |
| - 10,o | 0,204 | 54,4 | 4,22 | 110,0 | 27,6 |
| 0,0 | 0,356 | 60,0 | 5,21 | 115,5 | 32,6 |
| 10,0 | 0,602 | 65,5 | 6,40 | 121,1 | 38,2 |
| 20,0 | 0,980 | 71,1 | 7,82 | 126,6 | 44,8 |
| 21,2 | 1,032 | 76,9 | 9,5 | 132,2 | 51,5 |
| 26,6 | 1,33 | 82,2 | 11,5 | 137,8 | 60,8 |
| 32,2 | 1,70 | 87,8 | 13,8 | 143,3 | 70,3 |
| 37,8 | 2,16 | 93,3 | 16,5 | 148,9 | 81,5 |
| 43,3 | 2,71 | 98,9 | 19,8 | 154,4 | 94,0 |


Tension de vapeurs du
dioxyde d'azote bars
20
15
10
5
20
40
60
80
Température °C

COURBE I.1

La densité du dioxyde liquide sous sa propre tension de vapeur est donnée ci-dessous :

| T°C | Densité g/cm3 |
|---|---|
| 0 | 1,4905 |
| 10 | 1,4700 |
| 20 | 1,4470 |
| 25 | 1,4310 |

Lorsque la température s'élève, la vapeur émise devient de plus en plus sombre, tandis que la densité de vapeur diminue rapidement ainsi que le montre le tableau I.2.

TABLEAU I.2

DENSITE DE VAPEUR DU MELANGE $N_2O_4$ - $NO_2$ A L'EQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES PRESSIONS

| Densité g/ / Température °C | 1 bar | 0,75 bar | 0,33 bar |
|---|---|---|---|
| 17 | 3,414 | 3,352 | 3,152 |
| 27 | 3,130 | 3,053 | 2,819 |
| 37 | 2,832 | 2,745 | 2,497 |
| 47 | 2,540 | 2,449 | 2,216 |
| 57 | 2,272 | 2,189 | 1,994 |
| 67 | 2,043 | 1,974 | 1,828 |
| 77 | 1,864 | 1,811 | 1,709 |
| 87 | 1,726 | 1,688 | 1,621 |
| 97 | 1,621 | 1,596 | 1,554 |
| 107 | 1,542 | 1,526 | 1,499 |

Tous ces faits s'expliquent par la dissociation progressive de la molécule $N_2O_4$, incolore, en 2 molécules $NO_2$ fortement colorées en rouge brun :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 + \Delta H \qquad \Delta H = -15 \text{ Kcal}$$

La dissociation est donnée dans le tableau I.3 en fonction de la température pour différentes pressions et représentée sur les courbes I.2. Une diminution de pression ainsi qu'une élèvation de la température favorisent la dissociation.

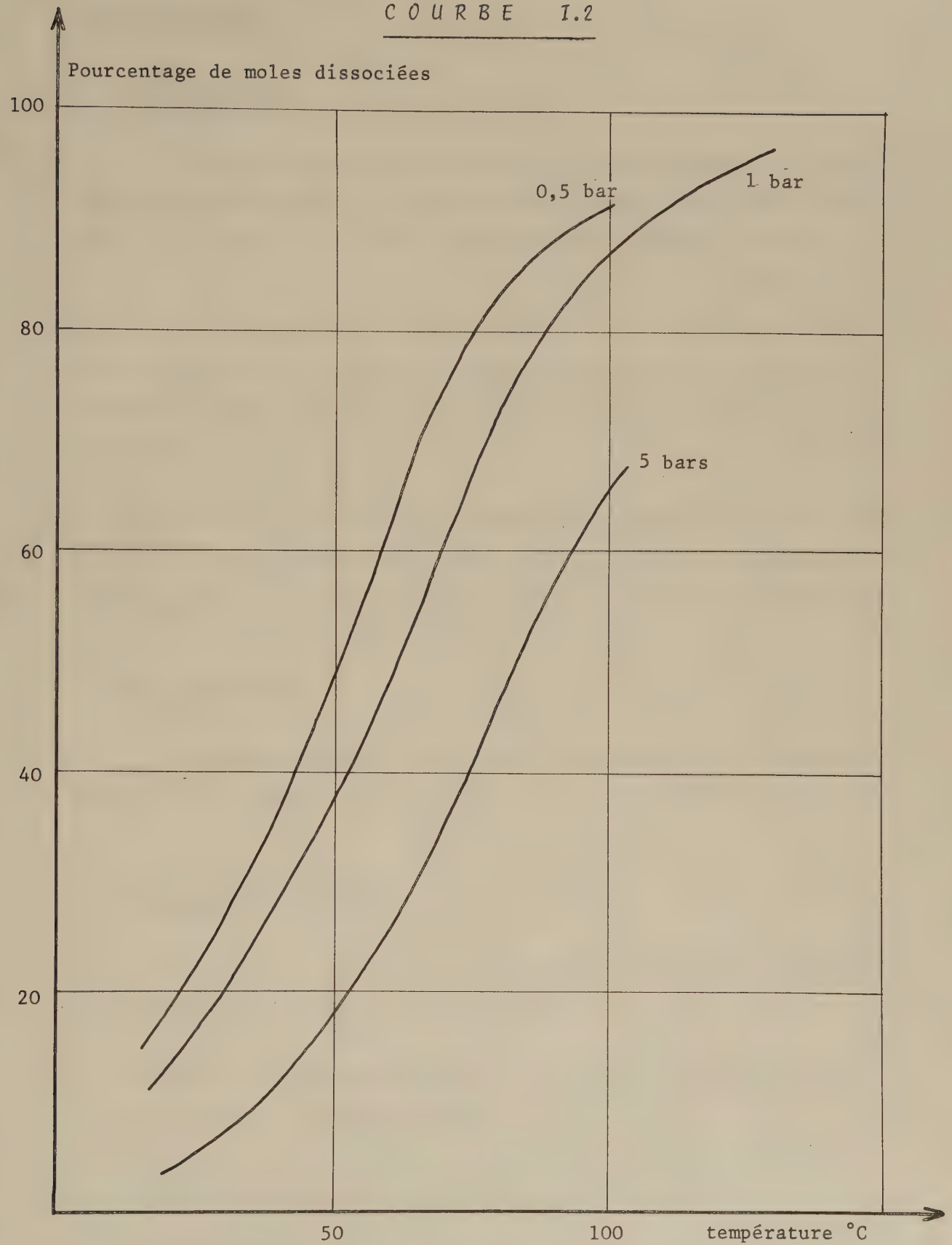
TABLEAU I.3

POURCENTAGE DE MOLECULES DISSOCIEES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET A DIVERSES PRESSIONS

| Dissociation % / Température °C | 0,5 bar | 1,0 bar | 5,0 bars |
|---|---|---|---|
| 20 | 19,5 | 15,8 | 7,2 |
| 40 | 38,7 | 31,0 | 15,1 |
| 60 | 66,0 | 50,4 | 28,2 |
| 80 | 85,0 | 73,8 | 46,7 |
| 100 | 93,7 | 88,0 | 66,5 |
| 120 | | 95,5 | |
| 140 | | 100,0 | |

A partir de 140° la molécule $NO_2$ se dissocie elle-même progressivement et au-dessus de 620° la décomposition en NO et $O_2$ est totale.

COURBE I.2


Pourcentage de moles dissociées
100
80
60
40
20
0,5 bar
1 bar
5 bars
50
100
température °C

## II - PREPARATIONS -

### 1 - Au laboratoire :

Les différentes préparations se font par réduction de l'acide nitrique soit par un métal, soit par un sel ferreux. Par exemple, avec le cuivre, la réaction peut être représentée de la manière suivante :

$$8\ HNO_3 + 3\ Cu \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO\uparrow + 4\ H_2O$$

qui, en fait, est certainement la résultante de plusieurs autres mal connues. L'oxyde nitrique NO est oxydé au contact de l'air pour donner le dioxyde.

Cependant, on n'arrive que péniblement à $NO_2$ pur. Il reste toujours de petites quantités de NO non oxydé et quand on condense les vapeurs, le liquide obtenu est plus ou moins teinté en bleu-vert, ce qui trahit la présence d'un peu de $N_2O_3$.

### 2 - Dans l'industrie :

Le dioxyde d'azote est un produit intermédiaire de la fabrication d'acide nitrique très concentré.

## III - PROPRIETES CHIMIQUES -

Nous ne mentionnons que les principales propriétés présentant de l'intérêt dans le cadre de notre étude.

1 - Le dioxyde d'azote cède facilement une partie ou la totalité de son oxygène : c'est un oxydant .

$$NO_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow NO + H_2O$$

$$2\ NO_2 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow N_2 + 4\ H_2O$$

2 - Il possède les propriétés d'un anhydride. Mais alors que la réaction est lente entre $NO_2$ et l'eau à l'état de vapeur, $N_2O_4$ réagit instantanément sur l'eau liquide en donnant à la fois les acides nitreux et nitrique :

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$$

L'acide nitreux, monoacide faible ($K_A = 4.10^{-4}$ à 25°C) se décompose par dismutation :

$$3\,HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + H_2O + 2\,NO\uparrow$$

On aperçoit aussitôt dans le liquide des bulles incolores (NO) qui, au contact de l'air, forment des vapeurs rutilantes :

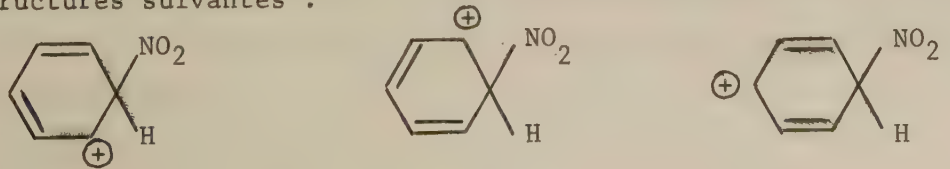
$$2\,NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4\uparrow$$

3 - Le dioxyde d'azote réagit sur les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés en donnant des composés dans lesquels un ou plusieurs hydrogènes sont remplacés par le radical-$NO_2$. On a dans ce cas, une substitution aromatique électrophile. La structure du dioxyde d'azote permet d'écrire :

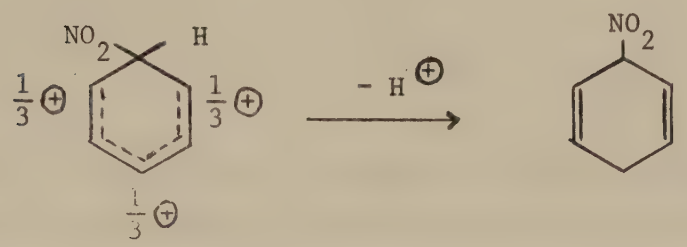
$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^-$$

C'est l'ion nitronium, $NO_2^{\oplus}$, qui est l'agent de nitration actif. Par exemple la nitration du benzène peut s'écrire dans une première étape :

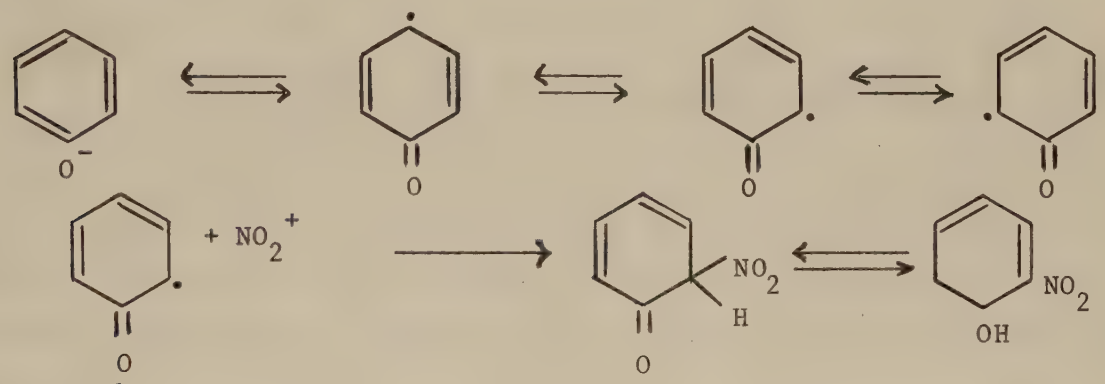
On obtient un cation instable comportant quatre électrons délocalisés sur cinq atomes de carbone, le sixième étant un carbone saturé lié par des liaisons hybrides $sp^3$. On peut le représenter par les structures suivantes :



Puis dans une deuxième étape, on a perte d'un proton ;

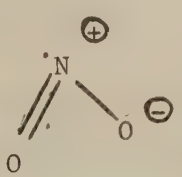


Dans le cas de dérivés aromatiques substitués par des groupes fortement répulseurs d'électrons (tels les phénols), il y a un effet de résonance, qui fait apparaître des centres de fortes densités électroniques en position ortho et para, ce qui justifie l'orientation des substitutionspar des groupements à caractère positif ($NO_2^+$ par exemple) vers ces positions.



IV - STRUCTURE DU DIOXYDE D'AZOTE -

La molécule $NO_2$ possède un électron célibataire qui lui confère des propriétés paramagnétiques. Sa structure pourrait être représentée de la façon suivante:



Quant à $N_2O_4$ , plusieurs formules ont été proposées. La littérature ancienne hésite entre trois formules possibles (I, II, III), l'une d'elles (III) étant sans doute à l'origine de son nom, impropre, de peroxyde d'azote.

On ajoute alors une prise d'essai de sulfate acide de nitrosyle à un volume connu de permanganate de potassium titré en excès et dilué à 500 ml avec de l'eau. Il faut ajouter lentement en agitant constamment et la pointe de la pipette doit plonger dans le permanganate.

$$5\,HNOSO_4 + 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow 5\,HSO_4^- + 5\,NO_3^- + 2\,Mn^{++} + 4\,H^+$$

On peut alors doser le permanganate en excès par le sulfate ferreux. Mais il est préférable de mettre un excès de sel ferreux et de doser cet excès en retour par le permanganate.

Soit V le volume de la prise d'essai $HNOSO_4$

$V_1$ " $KMnO_4$ $N_1f_1$

$V_2$ " sel ferreux $N_2f_2$

$V_3$ " $KMnO_4$ $N_1f_1$ nécessaire au dosage de l'excès de sulfate ferreux

$V_a$ " total de $HNOSO_4$

Le poids en grammes de $NO_2$ (M = 46) sera donné par la relation :

$$p = 10^{-3} \left[ (V_1 + V_3)\, N_1f_1 - V_2N_2f_2 \right] \frac{v_a}{V} \times 46$$

# CHAPITRE II

## METHODES ET TECHNIQUES DE RECHERCHE ET D'ANALYSE

### I - ANALYSE ELEMENTAIRE -

#### 1 - Détermination des taux de carbone et d'hydrogène -

Nous avons utilisé la méthode de semi-microdosage du carbone organique au moyen de la grille automatique HERMANN-MORITZ. Environ 20 mg de substance à étudier sont brûlés dans un tube parcouru par un courant d'oxygène et contenant en particulier diverses formes d'oxyde de cuivre. L'eau et le gaz carbonique formés sont dosés gravimétriquement après absorption du premier par du perchlorate de magnésium anhydre, et du second par l'ascarite. La détermination du carbone se fait à 0,5 %, celle de l'hydrogène est moins précise.

#### 2 - Détermination du taux d'azote -

Nous avons employé la méthode de KJELDHAL appliquée à une microdétermination, après réduction du groupe nitro (9) avec la poudre de zinc en milieu acide chlorhydrique concentré. Le composé nitré donne lieu à la réaction suivante :

$$NO_2 + {}_3\,Zn + {}_7\,HCl \longrightarrow NH_3^+ , Cl^- + {}_3\,ZnCl_2 + {}_2\,H_2O$$

La minéralisation se fait avec l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur, composé de 700 mg de $K_2SO_4$ anhydre et de 25 mg de selenium.

La neutralisation par la soude permet d'entraîner à la vapeur l'ammoniac,qui est alors dosé par une solution de HCl N/100. L'indicateur utilisé est composé de rouge de méthyle, de vert de bromocrésol et de paranitrophénol (10). Le pourcentage d'azote est donné par :

$$\% N = \frac{V_{ml}\ HCl \times \text{Normalité HCl} \times 14}{\text{poids prise d'essai mg}} \times 100$$

La précision est de l'ordre de 0,4 % .

## II - METHODES DE DOSAGE -

### 1 - Dosage des groupements méthoxyles -

Le dosage des groupements - $OCH_3$ a été effectué suivant la méthode semi-microanalytique de ZEISEL (11). L'échantillon est attaqué par l'acide iodhydrique à ébullition. L'iodure de méthyle formé à partir des groupements méthoxyles est oxydé par le brome.

$$CH_3\,I + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + Br\,I$$

Le bromure d'iode est alors oxydé en acide iodique par l'excès de brome :

$$BrI + {}_2\,Br_2 + {}_3\,H_2O \longrightarrow H\,IO_3 + {}_5\,HBr$$

Après avoir réduit le brome restant par de l'acide formique, la solution d'acide iodique est additionnée d'iodure de potassium et on dose l'iode libéré quantitativement.

2 - Dosage des nitrites -

On oxyde le nitrite au moyen d'un excès de permanganate.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

L'excès d'oxydant est ensuite dosé par iodométrie. Comme en milieu acide et en solution concentrée, on risque des pertes en nitrite par décomposition et volatilisation, c'est la solution nitreuse, qui est ajoutée lentement à la solution sulfurique de permanganate maintenue à 40°C.

3 - Dosages conductimétriques -

Les liqueurs de cuisson contiennent des substances à caractère acide tels que : acides minéraux, acides organiques, phénols. De plus, les solutions résultant des différents traitements sont en général fortement colorées, ce qui rend impossibles les dosages volumétriques classiques avec indicateurs colorés de fin de réaction. Il est nécessaire, dans ces cas, d'utiliser la méthode conductimétrique, basée sur la mesure des variations de conductance des solutions en cours du dosage.

L'appareil utilisé est un conductimètre PHILIPS PW 9 501/01. La cellule de mesure, constituée de deux électrodes en platine platiné, plonge dans la solution dont la température est maintenue constante grâce à un bécher double - enveloppe thermostaté.

4 - Indice d'acidité -

L'indice d'acidité est défini comme étant le nombre de milligrammes de soude consommée par gramme de substance. On solubilise cette substance dans un excès de soude et on détermine la quantité de soude libre restante par dosage conductimétrique.

## III - INDICES CHIMIQUES SUR LES PATES -

Les indices chimiques sont tous déterminés sur des pâtes en bourre obtenues par passage dans un broyeur à marteaux type Forplex.

### 1 - Taux de lignine -

Pour les pâtes écrues, norme NF T - 12 - 013
Pour les pâtes blanchies, norme NF T - 12 - 010

### 2 - Taux de pentosanes -

Norme NF - T - 12 - 008

Le furfural récupéré par distillation est dosé par la méthode gravimétrique (précipitation par la Dinitro-2-4-phénylhydrazine). Le facteur de transformation du furfural en pentosanes qui est utilisé, soit 1,7 ,constitue une valeur moyenne (commentaires sur la norme T 12 - 008).

### 3 - Taux de cellulose -

Nous avons utilisé la méthode de KURSCHNER et HOFFNER. L'échantillon, mis en contact avec un mélange alcool-acide nitrique dans le rapport en volume 4/1, est porté à ébullition sous reflux pendant trois heures. Le résidu est filtré, lavé, séché jusqu'à poids constant et pesé.

### 4 - Indice de cuivre -

Norme NF T 12 - 004

La méthode II dite de "HAGGLUND" a été utilisée (indice supérieur à 1).

### 5 - Degré de polymérisation -

Norme NF T 12 - 005

6 - Indice micro-kappa -

Etant donné les faibles taux de lignine résiduelle des pâtes, nous utilisons la méthode mise au point par le laboratoire de Recherche de la Cellulose du Pin (Fascicule de Documentation T 12 - 019).

7 - Indice de permanganate -

Norme NF T 12 - 007

8 - Dosage de l'$\alpha$- cellulose dans les pâtes blanchies -

Norme NF T 12 - 001

IV - MESURES PHYSIQUES SUR LES PATES -

1 - Essais physiques -

Ils sont effectués sur des formettes tirées sur appareil RAPID-KOTHEN et conditionnées en atmosphère à 20°C et 65 % d'humidité relative. Les principaux indices physiques sont déterminés dans les conditions précisées par les normes françaises Q - 03.

2 - Blancheur -

Le degré de blancheur "ISO" est mesuré dans les conditions déterminées par la norme NF Q - 03 - 039.

3 - Raffinage -

Les pâtes sont raffinées à l'aide d'un moulin Lampen tournant à 280 tours par minute.

## V - METHYLATION -

### 1 - Mode opératoire -

L'échantillon à méthyler est dissous dans une solution sodique. Puis, sous agitation magnétique, et par petites fractions, on ajoute du sulfate de méthyle. Le pH du milieu doit être constamment basique et on l'ajuste par addition de soude. La substance méthylée précipite, elle est filtrée et lavée jusqu'à disparition des ions sulfates dans les eaux de lavage. Le taux de méthoxyles est déterminé par la méthode de ZEISEL.

Le produit méthylé est repris, suivant le même principe, jusqu'à obtention d'un taux de méthoxyles constant. On méthyle dans ces conditions, les fonctions phénol, alcool, énol et acide.

### 2 - Nombre de fonctions méthylables -

Soit M le poids moléculaire de l'échantillon initial

$\% OCH_3$ le pourcentage de méthoxyles dans l'échantillon initial.

$\% OCH_3'$ le pourcentage de méthoxyles dans l'échantillon méthylé.

x le nombre de OH méthylés de l'échantillon initial.

Sachant que le poids molaire de $CH_2$ est 14, on peut écrire :

$$(M + 14\,x)\,\frac{\% OCH_3'}{100} = \frac{M \cdot \% OCH_3}{100} + 31{,}04\,x$$

d'où :

$$x = \frac{M\,(\% OCH_3' - \% OCH_3)}{3104 - 14.\% OCH_3'}$$

## VI - CHROMATOGRAPHIE -

### 1 - Conditions expérimentales -

La séparation et la caractérisation des oses dans diverses li-

queurs de traitement du bois nécessitent l'emploi de méthodes chromatographiques. Nous avons choisi la méthode de chromatographie sur papier. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- papier utilisé : SCHLEICHER et SCHULL

| | | |
|---|---|---|
| - Eluant A | Acétate d'éthyle | 8 vol. |
| | Pyridine | 2 " (temps 54 h environ à 20°C) |
| | Eau | 1 " |
| - Eluant B | Butanol | 4 " |
| | Acide Acétique | 1 " (temps 74 h environ à 20°C) |
| | Eau | 5 " |
| - Révélateur | Acétate d'éthyle | 97 ml |
| | Aniline | 0,33 g |
| | Acide phtalique | 1,66 g |
| | Eau | 3 ml |

La séparation des oses est très efficace avec l'éluant A. On sépare par ordre de Rf croissants : Galactose, Glucose, Mannose, Arabinose, Xylose. Pour les acides uroniques, nous avons utilisé l'éluant B.

Il est recommandé de chromatographier des liqueurs neutres. Les hydrolysats employés étant acides, nous les traitons par passage sur résines échangeuses d'anions : Amberlite IR 45.

2 - Méthode de dosage -

Nous utilisons la méthode de DUBOIS au phénol-acide sulfurique, modifiée par BARNOUD (12). Le maximum d'absorption varie, suivant les oses étudiés entre 480 et 490 nm. Les quantités de réactif ainsi que les longueurs d'onde correspondant à l'absorption maximum, sont données dans le tableau II.1.

Les chromatographies étant effectuées, seules sont révélées deux bandes témoins de part et d'autre du chromatogramme.

TABLEAU II 1

| Oses | Longueur d'onde d'absorption maximum en nm | Quantités de réactif en µl | Taux de récupération en % |
|---|---|---|---|
| Arabinose | 480 | 30 | 94 |
| Xylose | 480 | 30 | 95 |
| Glucose | 490 | 50 | 97,5 |
| Galactose | 490 | 40 | 95,5 |
| Mannose | 490 | 40 | 96,5 |
| Acide galacturonique | 480 | 20 | 97,5 |

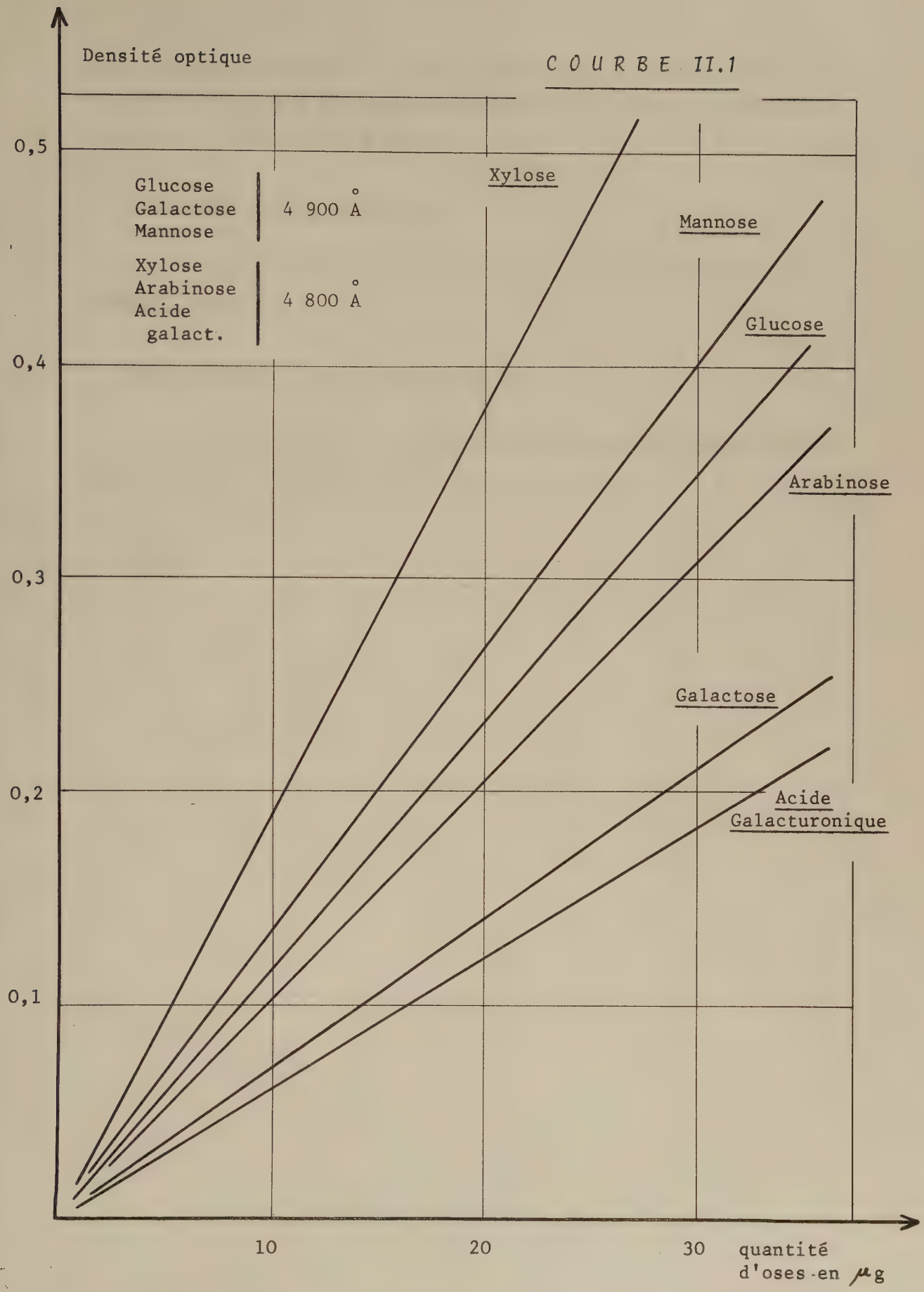
Les positions des différents spots sont ainsi précisées, sans révéler ceux destinés au dosage colorimétrique. Après découpage de ces derniers, ils sont élués par l'eau distillée. La solution contenant les oses est filtrée sur creuset n° 4. L'élution ne peut être totale et il faut tenir compte d'un facteur de récupération, qui a été déterminé pour chaque ose (voir tableau ci-dessus). Les courbes étalons des différents oses (courbe II.1) montrent que la loi de LAMBERT-BEER s'applique correctement dans le domaine utilisé (jusqu'à 80µg d'ions). Cette méthode permet d'obtenir une précision moyenne de 5 % pour le dosage des différents oses étudiés.

## VII - SPECTROGRAPHIE -

### 1 - Spectrographie dans l'infra-rouge -

Les différents spectres infra-rouge sont enregistrés sur un spectrographe automatique PERKIN ELMER Model 337.

La substance à étudier est dispersée dans du bromure de potassium finement broyé ; le mélange est soumis à une pression de 200 bars


Densité optique
COURBE II.1
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Glucose
Galactose
Mannose
4 900 Å
Xylose
Arabinose
Acide galact.
4 800 Å
Xylose
Mannose
Glucose
Arabinose
Galactose
Acide Galacturonique
10
20
30
quantité d'oses en µg

dans un appareil conçu à cet effet. On obtient ainsi une pastille de bromure de potassium transparente aux I.R. renfermant en dispersion homogène, la substance à étudier.

2 - Colorimétrie dans le visible -

Nous utilisons un spectrophotomètre à simple faisceau BECKMAN, modèle B.

3 - Spectrographie dans l'ultra-violet -

Ces spectres sont réalisés avec un appareil automatique à double faisceau BECKMANN DK - 2A.

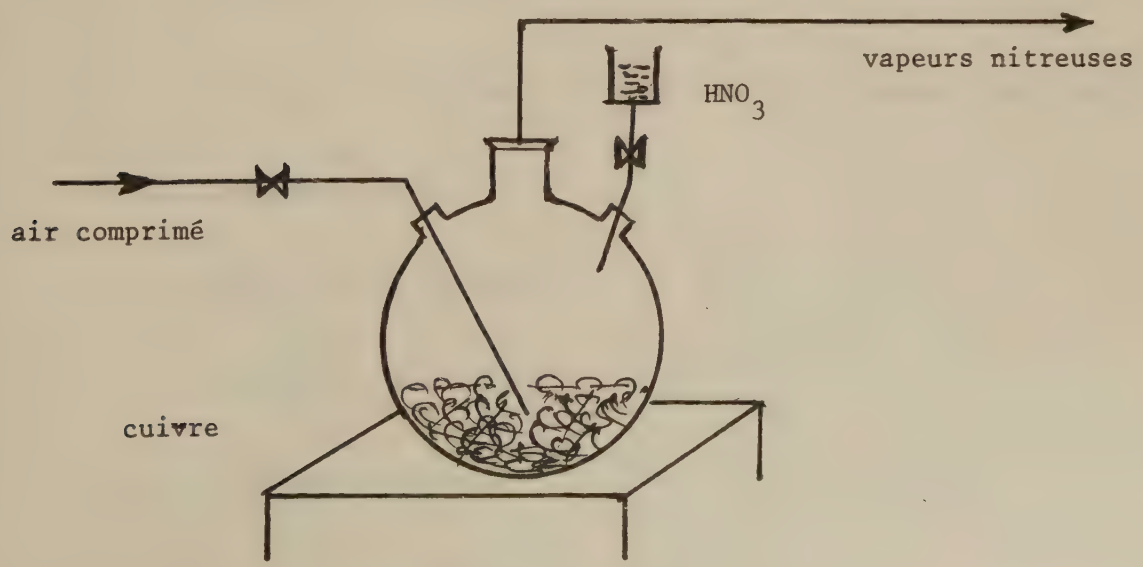
# CHAPITRE III

## ETUDE DE LA DELIGNIFICATION

### I - SCHEMA GENERAL DE LA MISE EN PATE -

#### 1 - Obtention du dioxyde d'azote -

Initialement, le dioxyde d'azote était obtenu par réduction directe de l'acide nitrique par du cuivre avec balayage d'un courant d'air comprimé pour oxyder le mélange de vapeurs nitreuses : NO, $NO_2$. L'appareillage est schématisé ci-dessous.



Nous avons, par la suite, utilisé une bouteille de dioxyde d'azote dans laquelle il est stocké à l'état liquide. Le container est porté à une température de 30°C pour avoir à l'intérieur une pression de vapeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les vapeurs sont condensées dans un récipient refroidi par un mélange glace - sel. Le dioxyde liquide est conservé ainsi à basse température dans un flacon fermé hermétiquement.

Remarque -

$N_2O_4$ ou $NO_2$, gazeux ou liquides, sont des corps particulièrement toxiques et corrosifs et nécessitent certaines précautions : étanchéité parfaite des installations, utilisation exclusive, comme matériau de construction, de verre, téflon ou acier inox, port préventif du masque à gaz.

2 - Schéma des différentes opérations -

Triage des copeaux

↓

A Traitement par $N_2O_4$, $NO_2$/ air, $O_2$

↓

B Hydrolyse par l'eau bouillante ⟶ liqueurs d'hydrolyse

↓

Lavage à l'eau jusqu'à neutralité

↓

C Extraction alcaline ⟶ liqueurs "noires"

↓

Lavage à l'eau

↓

Défibrage au SANDBERG

↓

Lavage à l'eau

↓

Classage au Weverk ⟶ incuits

↓

Sulfitation (éventuellement)

Les matières premières végétales étant sèches à l'air, il n'y a pratiquement pas d'hydrolyse au cours du traitement A. En effet, la réaction

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$$

reste très limitée. D'où la nécessité du traitement B

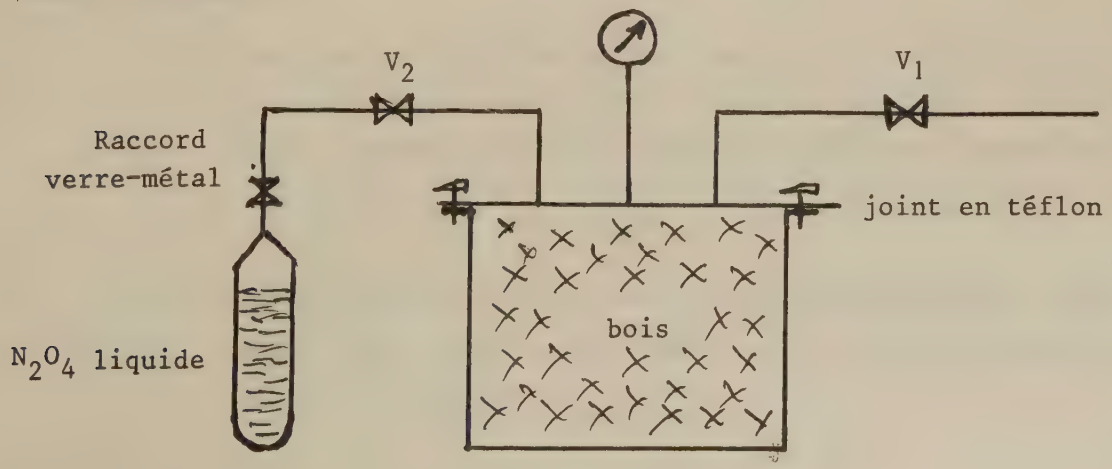
La réaction A conduit à des nitrolignines partiellement solubles dans l'eau, mais par contre très solubles en milieu alcalin, ce qui justifie le traitement C .

## II - ESSAIS EN DISCONTINU -

### 1 - Essais en autoclave -

#### A - Schéma de l'appareil -

Pour ces essais, nous avons utilisé un petit autoclave en acier inox d'une capacité de 800 ml. Le serrage du couvercle sur le corps de l'autoclave est réalisé au moyen de huit vis en acier et l'étanchéité est assurée par un joint en téflon. Un manomètre est relié à l'autoclave par l'intermédiaire d'un tube inox. Le circuit d'arrivée de $NO_2$ est constitué par un tube inox raccordé au réservoir de dioxyde liquide, une vanne $V_2$ permettant d'arrêter l'arrivée du dioxyde. Un dernier tube, muni d'une vanne $V_1$ permet, d'une part de faire le vide éventuellement avant l'expérience, d'autre part de dégazer en fin de manipulation. Le schéma est donné ci-dessous.



L'ensemble est porté dans une cuve en verre, remplie d'eau, thermostatée à la température voulue. On fait le vide avant l'expérience et on ouvre doucement la vanne $V_2$. On relève, en fonction du temps, la diminution du volume de dioxyde d'azote et l'évolution de la pression. A la fin de l'essai, on absorbe les gaz restants dans l'autoclave, par un mélange $H_2SO_4$ 96 % - $HNO_3$ 70 % (100/2).

Le bois utilisé pour ces essais est du tremble provenant des papeteries de LANCEY.

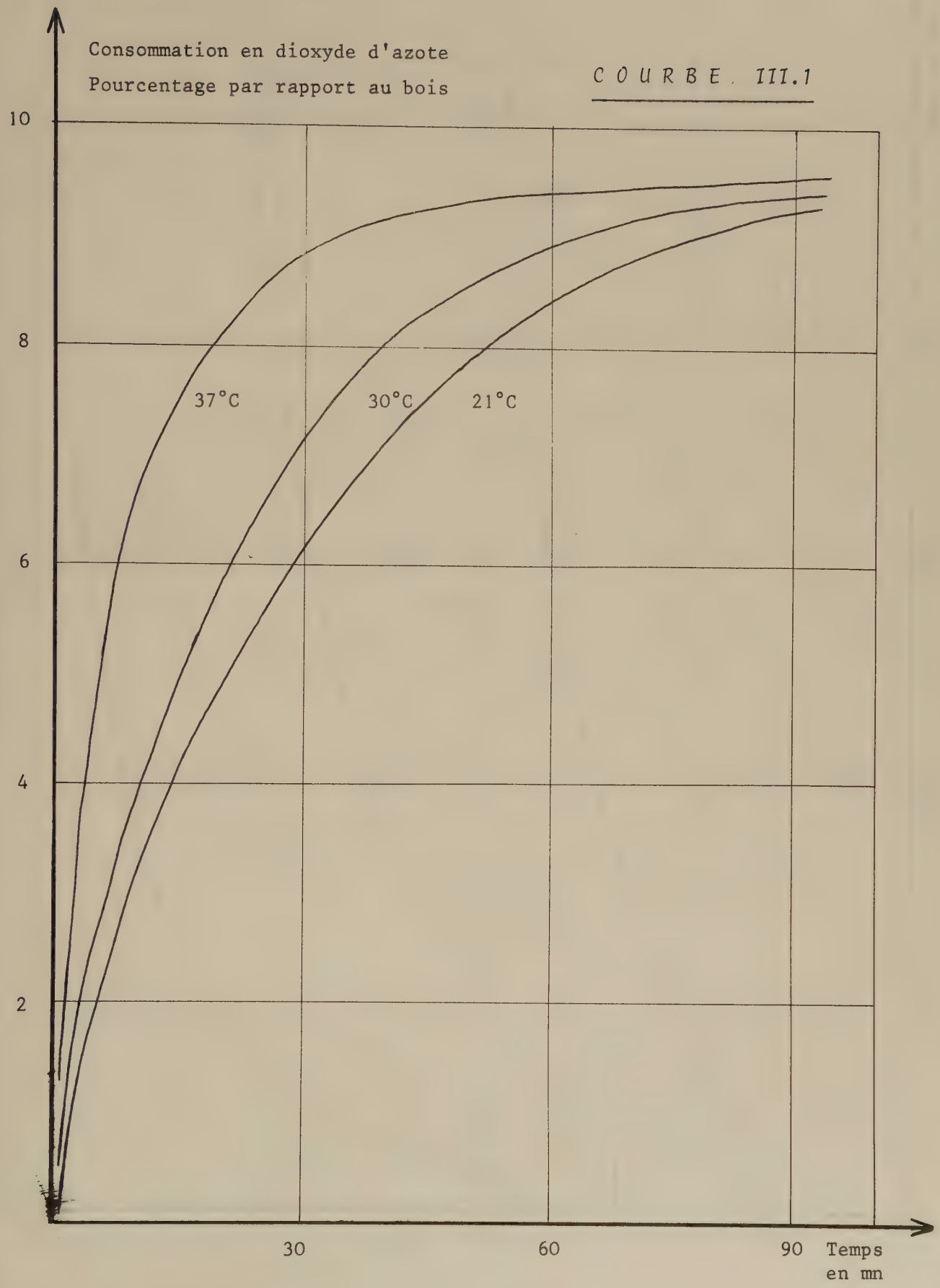
B - Résultats -

a - Le volume de l'autoclave permet de traiter 100 g de bois. Les copeaux sont attaqués de façon très hétérogène : ceux qui sont placés à l'arrivée du gaz sont très délignifiés; par contre, les autres subissent peu de modification. Les courbes III,1 et III,2 qui montrent la consommation en dioxyde ainsi que l'évolution de la pression en fonction du temps, permettent de penser qu'il y a deux étapes : d'abord une nitration, très rapide, puis une oxydation, le dioxyde étant réduit principalement à l'état de NO "inactif" vis à vis des constituants du bois, ce qui empêche le développement de la réaction. L'indice de permanganate est toujours très élevé (entre 30 et 40).

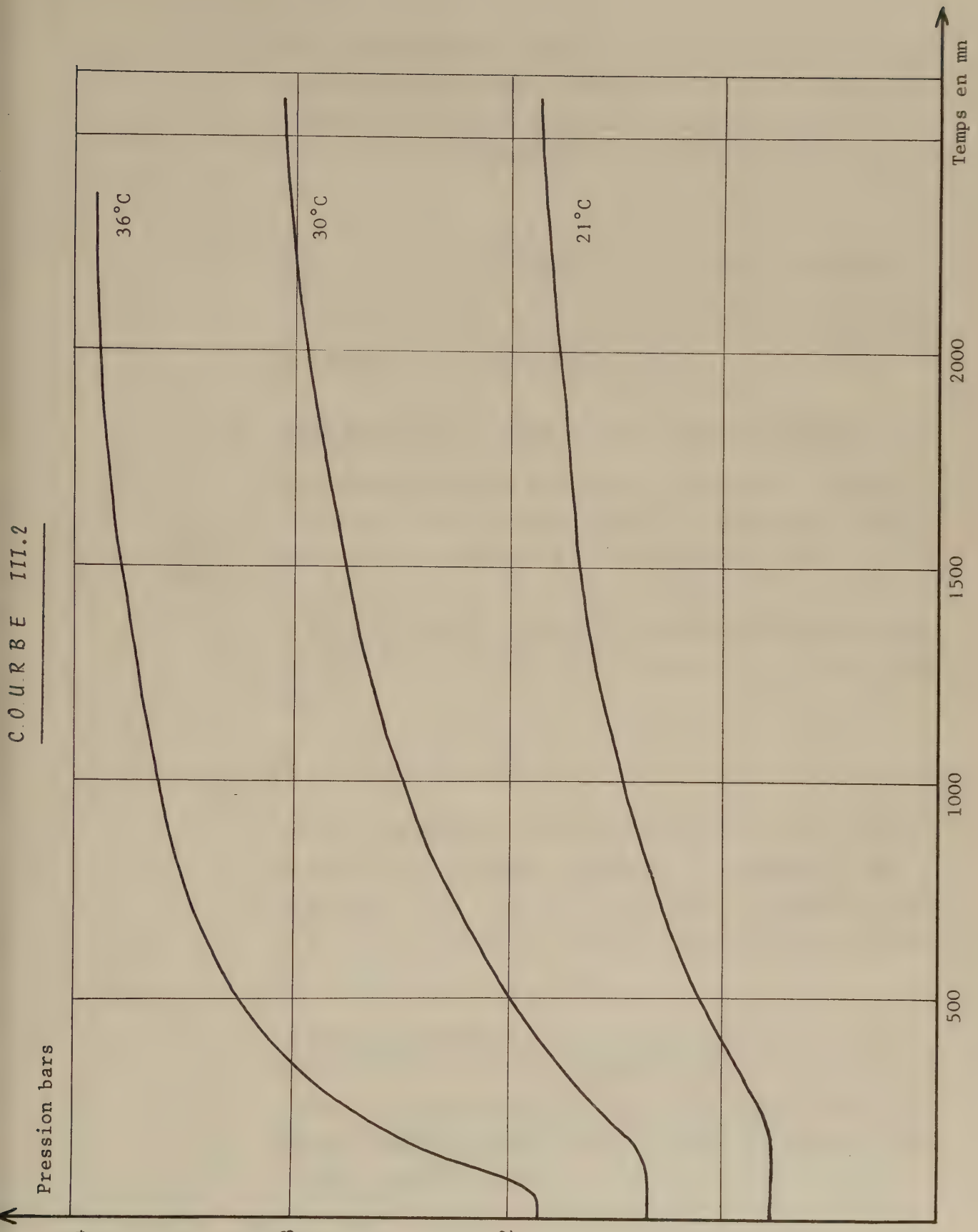
b - Nous avons alors effectué des essais sur de la sciure qui semble beaucoup plus accessible : nous obtenons dans ce cas un indice de permanganate compris entre 10 et 18.

c - Nous avons repris les essais avec des copeaux mais après la nitration, nous réoxydions les gaz de l'autoclave par de l'oxygène. La pâte obtenue a un indice de permanganate voisin de 20.

d - Parallèlement, nous avons essayé deux traitements successifs : $NO_2$ - soude, $NO_2$ - soude. L'indice de permanganate varie entre 17 et 22.


Consommation en dioxyde d'azote
Pourcentage par rapport au bois
10
8
6
4
2
37°C
30°C
21°C
30
60
90
Temps
en mn

COURBE III.1




COURBE III.2

e - Nous avons entrepris alors des essais en faisant plusieurs saturations au dioxyde : on laisse en contact 10 mn puis on dégaze. On renouvelle l'opération plusieurs fois. Dans ce cas l'indice de permanganate est très faible (de l'ordre de 4).

f - Enfin, des essais effectués sur de petites quantités de bois (environ 10 g) à des températures variables (de 20 à 40°C) ont donné des pâtes très délignifiées avec un indice de permanganate compris entre 4 et 7.

C - Cette étude nous a conduit aux conclusions suivantes :

a - Pour obtenir une pâte cellulosique présentant le minimum d'incuits, il faut soigner tout particulièrement l'imprégnation ou la pénétration du végétal par $N_2O_4$-$NO_2$.

b - La réduction de $NO_2$ donne des quantités importantes de NO qui peut être réutilisé après oxydation par l'air ou l'oxygène.

$$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO_2$$

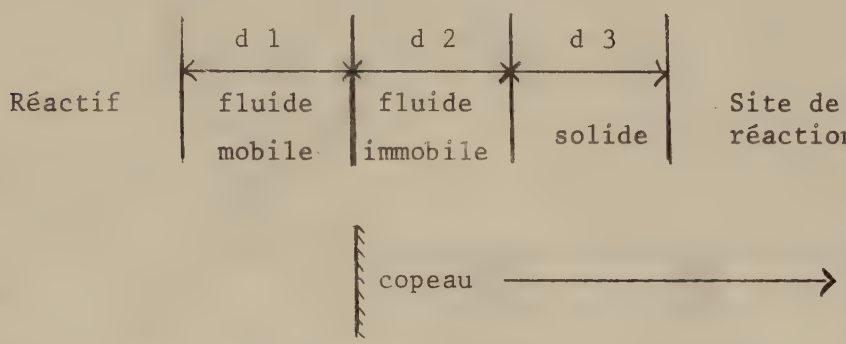
Les gaz peuvent être oxydés après réaction sur le bois et recyclés, mais il semble préférable d'introduire un mélange $N_2O_4$ - $NO_2$ / air ou $O_2$ de façon à réoxyder en continu dans le mélange réactionnel, l'oxyde nitrique produit par réduction.

c - La siccité du végétal est un facteur important. La réaction est plus rapide, la consommation de dioxyde plus importante, le pourcentage d'incuits plus faible, avec des copeaux humides (siccité = 60 %) qu'avec des copeaux secs à l'air (siccité = 93 %).

d - Le vide auquel on soumet les copeaux au début de l'essai, n'apporte pas d'amélioration notable en ce qui concerne la délignification.

e - Il est préférable d'utiliser des copeaux classés de dimensions régulières et aussi faibles que possible surtout en ce qui concerne l'épaisseur.

f - Des variations de pression successives améliorent nettement les résultats. Ainsi que l'ont montré certains auteurs (13), on peut représenter, de la façon suivante, la distance qui sépare un réactif du site de réaction.




Le réactif se déplace à travers d 1 par convection et à travers d 2 et d 3 par diffusion.

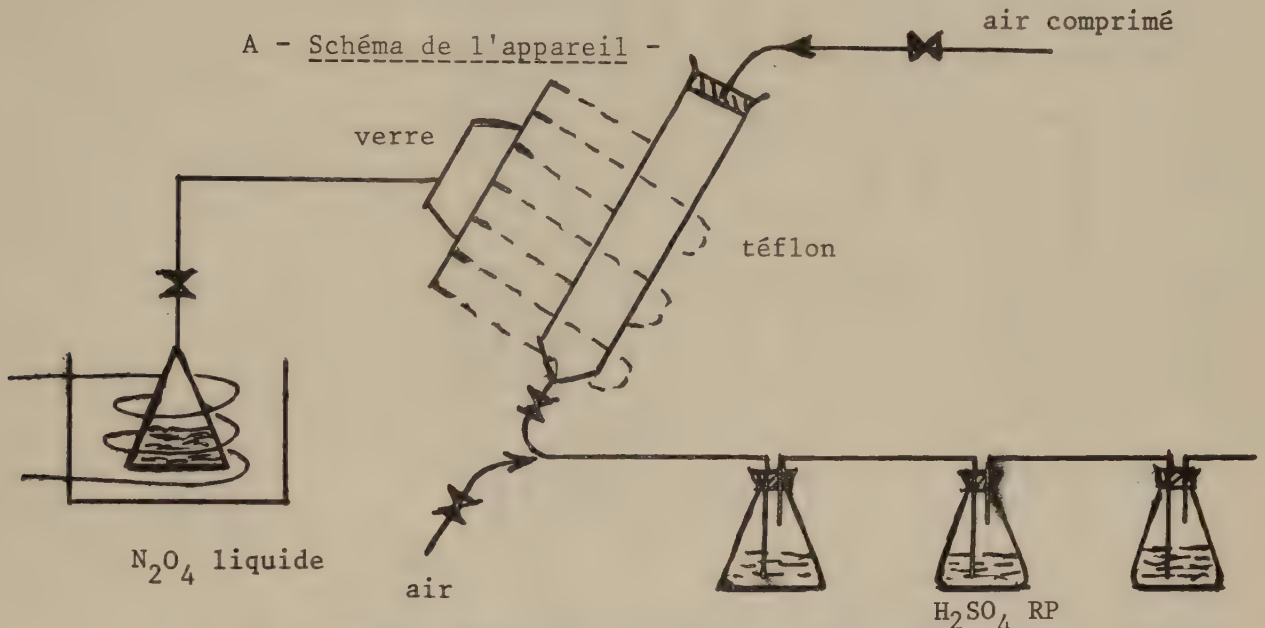
Dans le cas d'une "cuisson liquide" la vitesse de diffusion est faible (d 2 + d 3 est très grand) et empêche l'application des procédés de délignification à basse température. Avec un produit gazeux, la vitesse de diffusion dans la phase gazeuse (2) sera beaucoup plus grande et de faibles températures de cuisson sont possibles. De plus, les variations de pression provoquent une convection dans le copeau lui-même ; la diffusion ne sera alors nécessaire que dans la phase de cellulose solide (d 3).

2 - Essais de détermination de la consommation en dioxyde -

Les essais en autoclave ont montré la nécessité d'avoir une bonne imprégnation pour obtenir une pâte facile à défibrer et bien délignifiée. Nous avons donc imaginé un autre appareillage permettant une meilleure répartition de l'arrivée des gaz sur les copeaux. Pour ces essais, nous avons utilisé du sapin provenant des papeteries de LANCEY, dont la composition moyenne est la suivante :

- Lignine (méthode aux deux acides) : 28,4 %
- Taux de pentosanes : 11,1 %
- Taux de cellulose Kürschner : 62,1 %
- Taux d'holocellulose : 86,1 %

A - Schéma de l'appareil -




Le dioxyde d'azote est utilisé à l'état liquide. On l'obtient sous forme gazeuse en plongeant le réservoir dans un bain d'eau thermostaté. Tout l'appareillage est en verre et les tuyaux de raccordement en téflon. Le réservoir de dioxyde est pesé avant et après l'expérience. Tous les gaz restants sont oxydés à la sortie du réacteur et absorbés par l'acide sulfurique RP à 96 %. A la fin de la manipulation, on isole la source de $N_2O_4$ et on chasse l'excès de gaz avec de l'air comprimé. Les gaz absorbés par l'acide sulfurique sont alors dosés volumétriquement.

Nous appelerons consommation en dioxyde, la différence entre le dioxyde introduit et le dioxyde récupéré (absorption par $SO_4H_2$), ce qui nous donne une consommation en produit réellement actif.

B - Les principaux résultats sont consignés dans le tableau III.1

C - Conclusions -

a - La consommation moyenne de dioxyde d'azote est de l'ordre de 15 % en poids par rapport au bois (sans récupération, par oxydation de NO).

TABLEAU III.1

CONSOMMATION DE DIOXYDE D'AZOTE

Siccité du bois : 60 %
Durée du traitement A : 1 h 00
" " B : 30 mn

| Traitement C | | | Incuits %/bois | Rendement %/bois | $I_{Kappa}$ | $I_{permanganate}$ | Consommation $NO_2$ en $\%^2$/bois | Consommation NaOH en %/bois | lignine sulfurique | | taux de délignification |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % NaOH | durée | temp. °C | | | | | | | %/pâte | %/bois | |
| 7 | 3 | 50 | 6,8 | 44,2 | 9,15 | 5,18 | 16,1 | 6,3 | 2,2 | 0,97 | 96,6 |
| 8 | 2 | 60 | 5,4 | 45,3 | 7,61 | 4,32 | 17,5 | 7,8 | 1,76 | 0,79 | 97,2 |
| 10 | 2 | 50 | 2,2 | 41,5 | 9,08 | 5,16 | 15,2 | 8,9 | 2,11 | 0,87 | 96,9 |
| 10 | 2 | 50 | 3,9 | 44,5 | 9,23 | 5,36 | 16,2 | 4,4 | 2,08 | 0,92 | 96,7 |
| 10 | 2 | 60 | 1,8 | 43,0 | 8,70 | 4,97 | 15,6 | 8,7 | 2,07 | 0,89 | 96,2 |
| 15 | 2 | 60 | 0,4 | 44,8 | 6,40 | 4,70 | 15,7 | 9,1 | 1,43 | 0,64 | 97,7 |

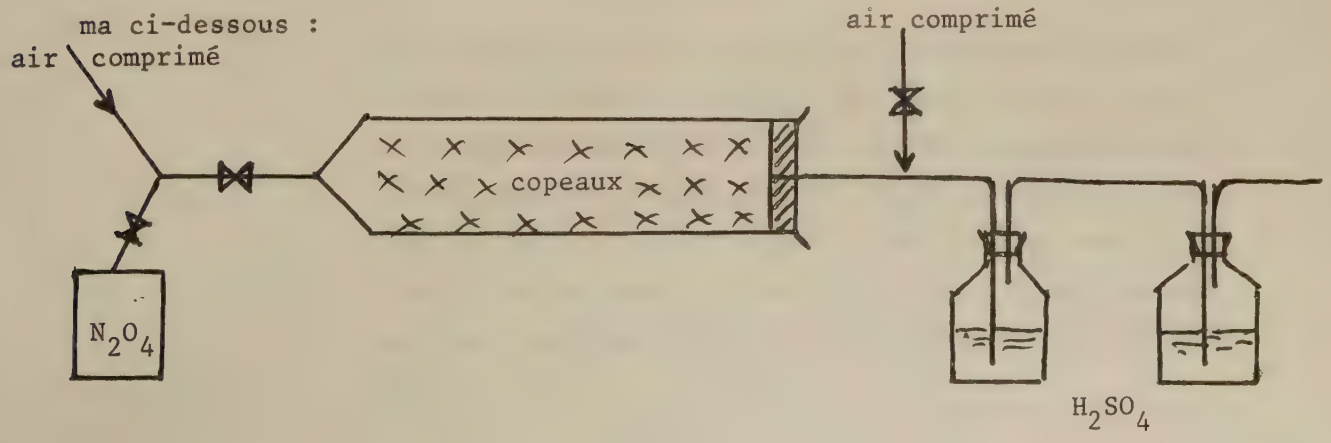
b - L'indice kappa des pâtes obtenues est faible et le rendement est d'environ 45 % en pâte classée. Nous avons répété sur les incuits, un cycle de traitements A - B - C avec des quantités beaucoup moins importantes de produits (2 % de NaOH) et des temps de réactions beaucoup moins longs. Le rendement global en pâte est alors de 50 % minimum avec un taux d'incuits très faible.

c - Les réactions de nitration et oxydation sont fortement exothermiques. La température se maintient d'elle-même dans le réacteur sans apport extérieur d'énergie calorifique. Cette température est de l'ordre de 70-90°C et favorise la dissociation de $N_2O_4$ en $NO_2$, ce qui active les réactions de nitration et oxydation.

d - Le bois ainsi traité prend une couleur jaune et garde sa structure compacte. Il n'est pas possible de le transformer en pâte sans faire intervenir ultérieurement hydrolyse et extraction alcaline.

## III - ESSAIS EN CONTINU -

L'appareillage utilisé précédemment pour l'étude de la consommation en dioxyde ne permet pas de traiter des quantités de bois suffisantes pour une étude systématique de l'hydrolyse et de l'extraction alcaline. Nous avons donc été amenés à utiliser un appareillage légèrement différent, plus volumineux et fonctionnant en continu. Il se compose essentiellement d'un long tube en verre pouvant contenir 800 g de copeaux, relié directement au container de dioxyde d'azote suivant le schéma ci-dessous :



Un courant d'air comprimé réoxyde en permanence les gaz formés à l'intérieur même du réacteur. La durée du traitement est d'une heure ; la température se maintient d'elle-même à l'intérieur du réacteur autour de 80°C. Le débit de dioxyde ne doit pas être élevé, pour éviter un échauffement important pouvant entraîner la carbonisation du bois. Cet inconvénient peut être supprimé par l'emploi d'un réacteur double enveloppe avec circulation d'eau pour thermostater l'ensemble.

Nous avons donc étudié l'influence, sur la qualité de la pâte, de la durée de l'hydrolyse, du pourcentage de soude et de la température de l'extraction alcaline.

1 - Influence sur les qualités de la pâte de la durée de l'hydrolyse -

A - Conditions expérimentales -

Les copeaux sont soumis à des temps d'hydrolyse variables (0 - 5 - 15 - 30 - 60 mn). Le traitement C ultérieur est identique pour tous les essais :

16,7 % de soude/bois
durée : 2 heures
température : 60°C

B - Les résultats sont consignés dans le tableau III.2
L'évolution des caractéristiques mécaniques et des propriétés chimiques est tracée sur les courbes III.3, III.4, III.5

C - Conclusions -

a - Même sans hydrolyse, la délignification est poussée (taux de délignification : 96,2 %), mais dans ce cas le rendement est faible (37,6 %), le pourcentage d'incuits important (17,2 %/bois) et la consommation de soude élevée (15,6 %/bois) par suite de la neutralisation des acides nitrique et nitreux ainsi que des acides organiques à bas poids moléculaires solubles dans l'eau.

TABLEAU III.2

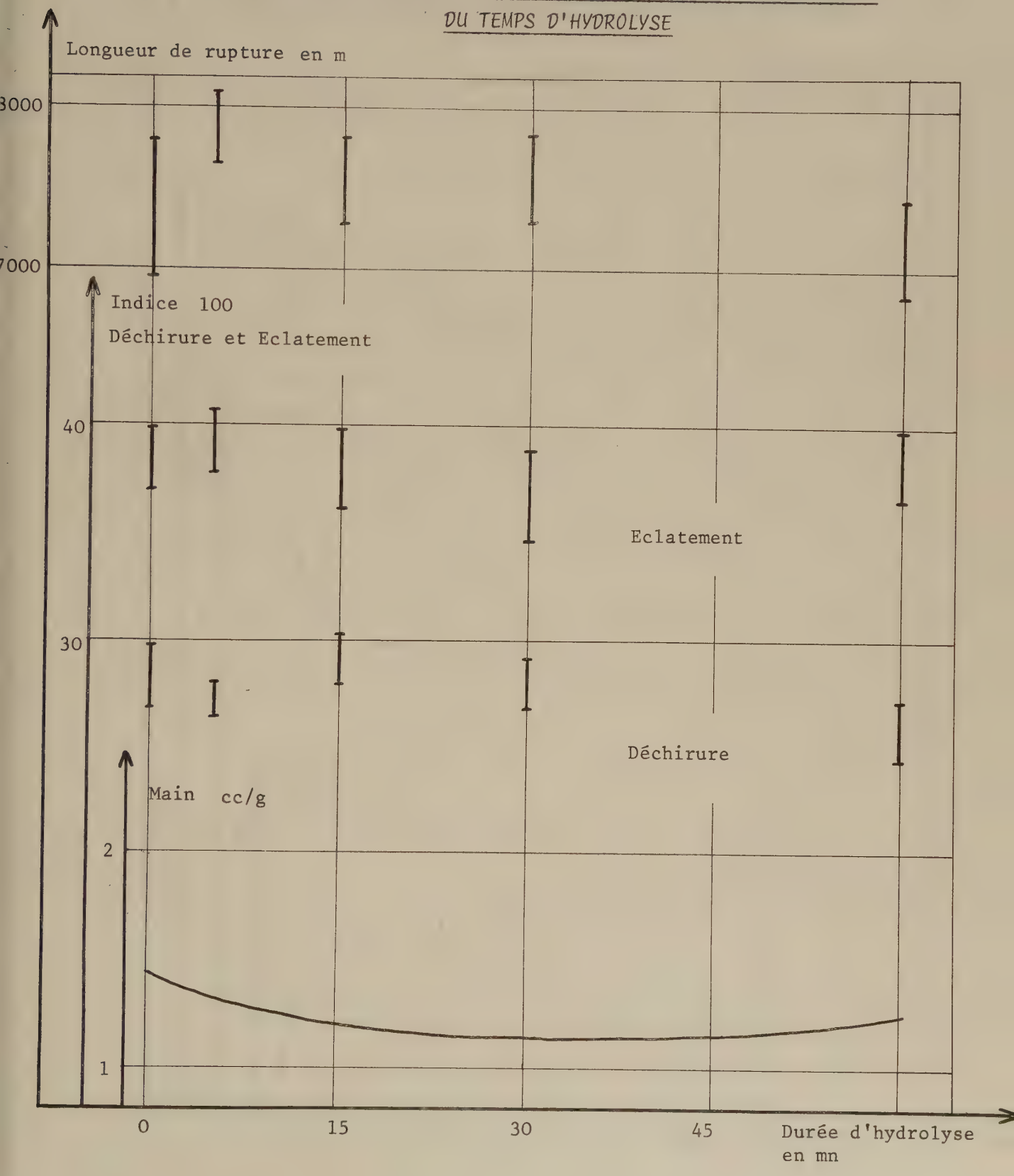
INFLUENCE DE LA DUREE DU TRAITEMENT B

traitement A : 1 h 00
traitement B : variable
traitement C : 16,7 % NaOH / bois
2 h
60°C

| Durée du traitement B en mn / Indices chimiques et propriétés mécaniques | 0 | 5 | 15 | 30 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|
| Rendement en pâte classée en %/bois | 37,6 | 45,2 | 46,0 | 45,0 | 49,2 |
| Incuits en %/bois | 17,2 | 1,9 | 1,5 | 0,4 | 0,3 |
| Consommation de NaOH en %/bois | 15,6 | 11,6 | 10,7 | 9,1 | 9,2 |
| Consommation de NaOH %/introduit | 93,7 | 69,6 | 64,3 | 54,7 | 55,2 |
| Indice microkappa | 10,89 | 8,10 | 7,40 | 6,45 | 6,22 |
| Indice permanganate | 7,46 | 5,10 | 4,75 | 4,68 | 4,23 |
| lignine aux 2 acides en %/pâte | 2,84 | 1,91 | 1,75 | 1,43 | 1,45 |
| lignine aux 2 acides en %/bois | 1,07 | 0,86 | 0,80 | 0,64 | 0,71 |
| Cellulose Kürschner en %/pâte | 87,0 | 89,0 | 89,6 | 91,0 | 90,4 |
| Cellulose Kürschner en %/bois | 32,7 | 40,3 | 41,2 | 40,7 | 42,5 |
| taux de pentosanes en %/pâte | 5,6 | 5,8 | 5,5 | 5,4 | 5,5 |
| taux de pentosanes en %/bois | 2,1 | 2,6 | 2,5 | 2,2 | 2,7 |
| taux de délignification en % | 96,2 | 96,9 | 97,2 | 97,7 | 97,5 |
| taux d'élimination de cellulose en % | 47,3 | 33,6 | 35,1 | 34,5 | 35,2 |
| taux d'élimination des pentosanes en % | 80,6 | 76,2 | 77,4 | 79,8 | 80,0 |
| °SR | 20,5 | 22,0 | 15,5 | 20,0 | 21,0 |
| main cc/g | 1,40 | 1,29 | 1,32 | 1,26 | 1,30 |
| Longueur de rupture $L_R$ en m | 7380 | 7850 | 7660 | 7780 | 7125 |
| Longueur de rupture $L_{Ro}$ en m à mâchoires jointives | 10400 | 9180 | 9310 | 9640 | 11000 |
| $I = (L_R/L_{Ro}) \times 100$ | 71 | 85,5 | 82,2 | 80,8 | 64,7 |
| Indice d'éclatement $I_{100}$ | 38,5 | 39,7 | 38,6 | 37,0 | 38,4 |
| Déchirure $I_{D100}$ | 28,6 | 28,1 | 29,4 | 28,0 | 25,2 |
| Porosité AFNOR | 1,76 | 1,35 | 3,46 | 2,13 | 3,16 |
| $\rho \infty$ | 26 | 28,8 | 31,3 | 31,5 | 34,5 |
| $\rho o$ | 24 | 26,6 | 28,8 | 29,3 | 32,0 |

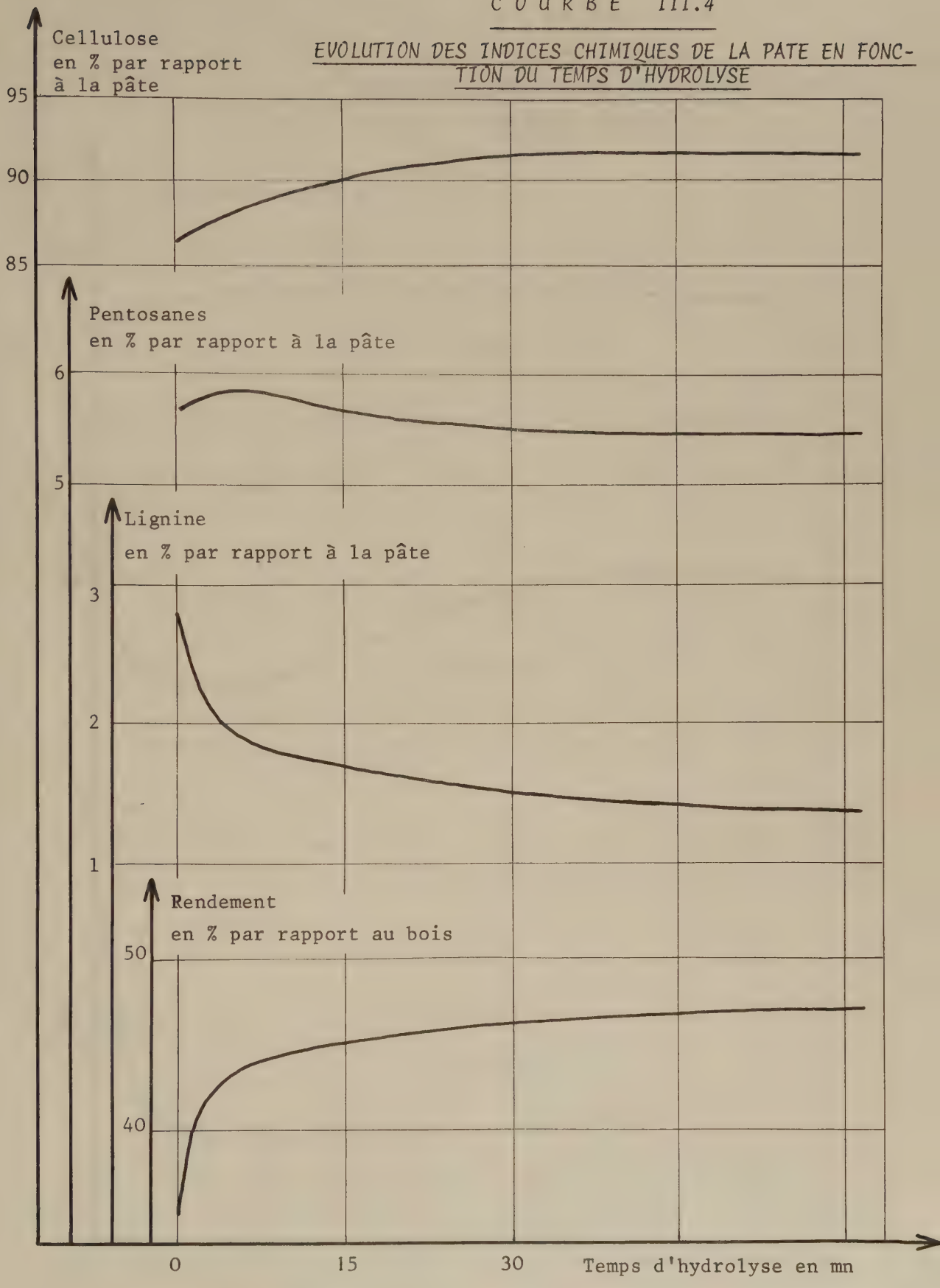
## COURBE III.3

### EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'HYDROLYSE



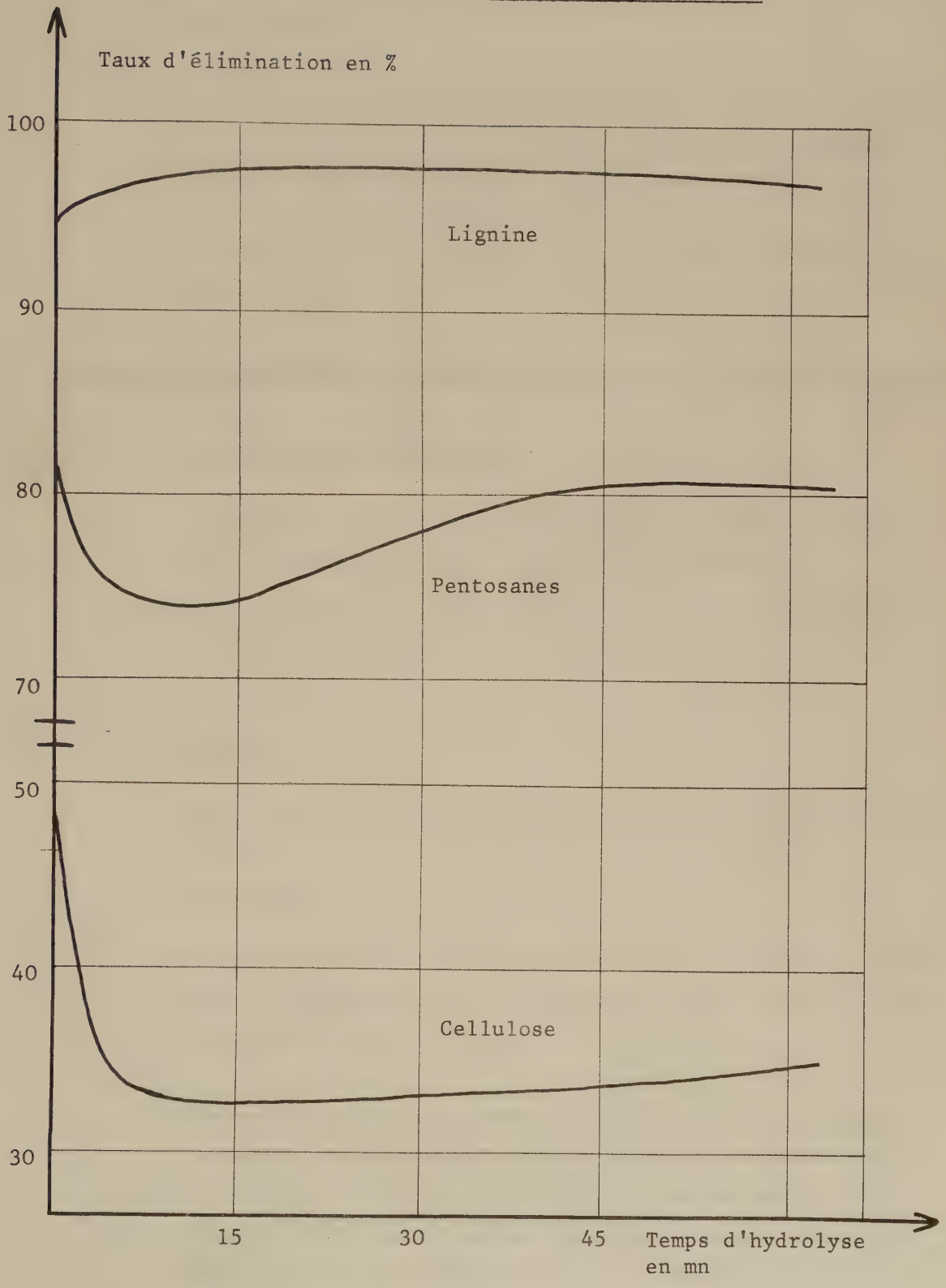
COURBE III.4

EVOLUTION DES INDICES CHIMIQUES DE LA PATE EN FONCTION DU TEMPS D'HYDROLYSE



C O U R B E  III.5

EVOLUTION DES INDICES CHIMIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'HYDROLYSE



b - Les caractéristiques mécaniques varient peu lorsque la durée de l'hydrolyse augmente (longueur de rupture de l'ordre de 7500 m, indice d'éclatement $\simeq$ 40, indice de déchirement $\simeq$ 28).

c - La durée optimum de l'hydrolyse semble se situer entre 15 et 30 mn. Dans ce cas, on élimine le maximum de lignine (97,7 %) avec le rendement le plus élevé (46,0 %) et un taux d'incuits faible (0,4 %).
Il faut noter la forte élimination des hémicelluloses (environ 79 %).

2 - Influence du pourcentage de soude introduite pour l'extraction alcaline -

A - Conditions expérimentales -

La durée du traitement B (hydrolyse) est fixée à 30 mn, le pourcentage de soude introduite est variable (5 - 7,5 - 10 - 13,4 - 15,5 - 16,7 %/bois), les autres conditions du traitement C (durée : 2 h et température 60°C) restent identiques.

B - Résultats -

Voir le tableau III.3et les courbes III.6,III.7,III.8,III.9, III.10, III.11

C - Conclusions -

a - La consommation de soude est très rapide au début et d'autant plus rapide que le pourcentage de soude introduite est plus faible (courbe III.6).

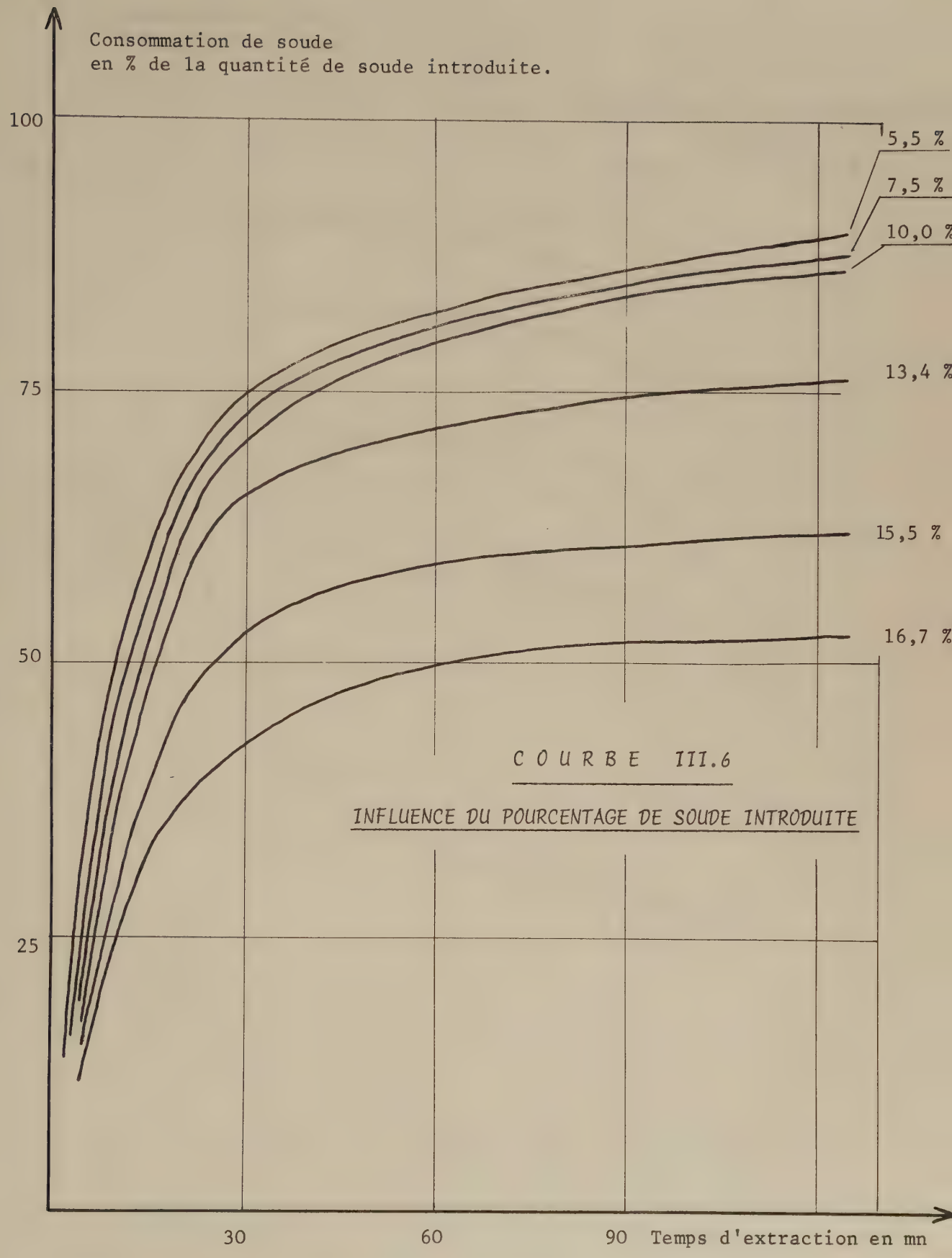
b - Le pourcentage de soude consommée par rapport à la soude introduite diminue régulièrement lorsqu'on augmente le pourcentage initial de soude jusqu'à une certaine valeur (environ 13 %) puis diminue brusquement (courbe III.7).Il semble que la consommation atteint sa valeur maximale au bout d'un temps de plus en plus réduit et la prolongation du traitement n'augmente pas sensiblement le pourcentage de soude consommée.

TABLEAU III.3

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE INTRODUITE

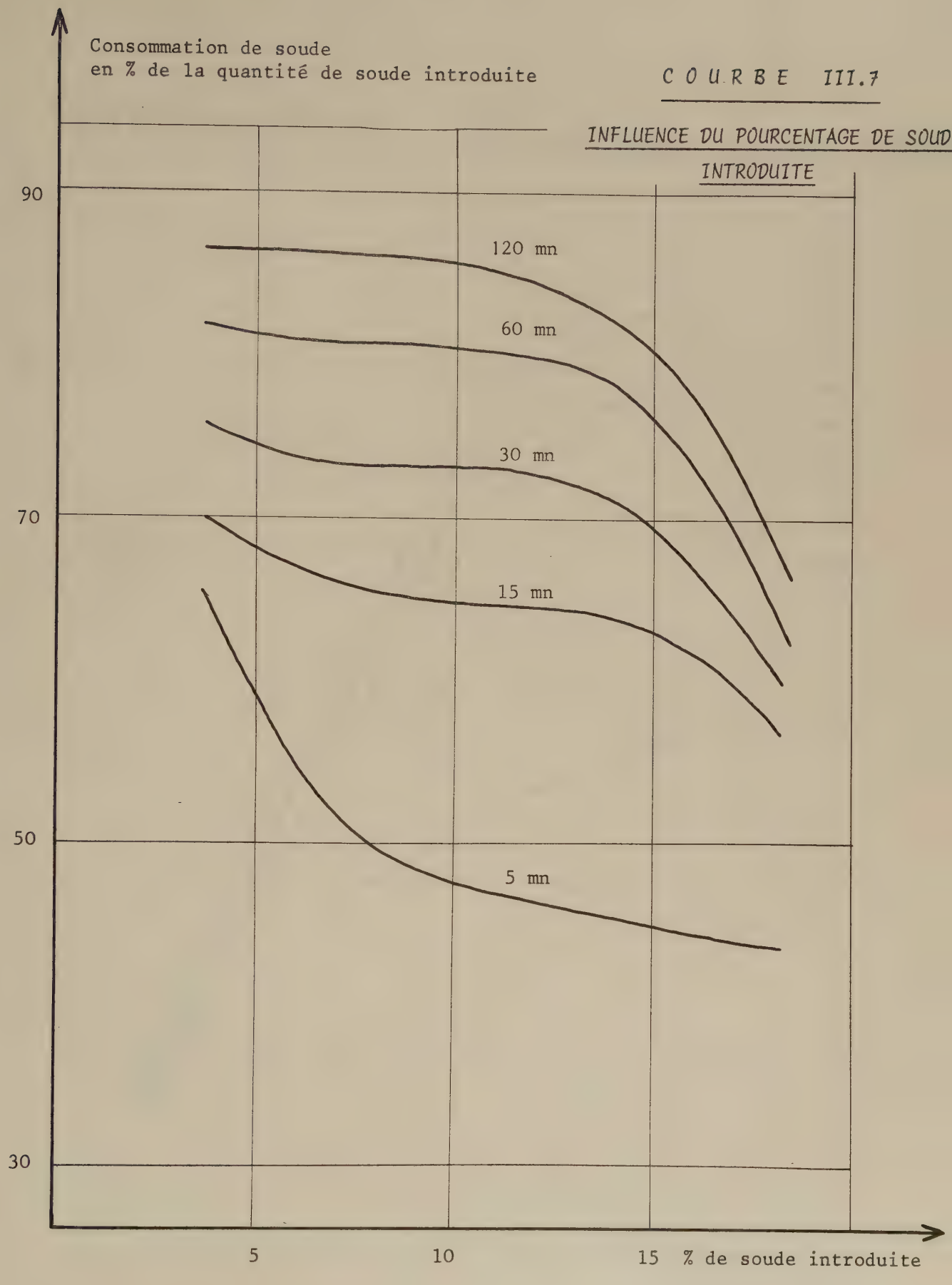
traitement A : 1 h 00
traitement B : 30 mn
traitement C : 2 h 00 % NaOH/bois : variable
60°C

| Indices chimiques et propriétés mécaniques \ Pourcentage de soude introduite par rapport au bois | 5 | 7,5 | 10,0 | 13,4 | 15,5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Rendement en pâte classée en %/bois | 49,7 | 52,2 | 53,0 | 51,0 | 51,5 |
| Incuits en %/bois | 4,8 | 2,7 | 1,8 | 1,7 | 1,0 |
| Consommation de soude en %/bois | 4,45 | 6,58 | 8,70 | 10,75 | 10,61 |
| Consommation de soude en %/introduite | 88,5 | 87,6 | 87,0 | 80,3 | 68,6 |
| Indice microkappa | 11,0 | 10,08 | 8,82 | 8,42 | 8,12 |
| Indice permanganate | 6,5 | 5,97 | 4,59 | 4,06 | 3,98 |
| Lignine aux 2 acides en %/pâte | 2,96 | 2,64 | 2,07 | 2,05 | 1,92 |
| Lignine aux 2 acides en %/bois | 1,47 | 1,40 | 1,08 | 1,03 | 0,99 |
| Cellulose Kürschner en %/pâte | 92,6 | 91,2 | 89,2 | 90,5 | 88,5 |
| Cellulose Kürschner en %/bois | 48,3 | 47,5 | 47,3 | 46,2 | 45,3 |
| Taux de pentosanes en %/pâtes | 5,8 | 5,6 | 5,5 | 6,0 | 5,5 |
| Taux de pentosanes en %/bois | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 3,1 | 2,8 |
| Taux de délignification en % | 90,0 | 95,0 | 96,2 | 96,3 | 96,5 |
| Taux d'élimination de cellulose en % | 22,4 | 23,6 | 23,8 | 25,6 | 27,2 |
| Taux d'élimination des pentosanes en % | 73,9 | 73,9 | 73,6 | 72,4 | 74,4 |
| °SR | 21,0 | 21,5 | 20,5 | 21,0 | 23,0 |
| Main cc/g | 1,36 | 1,33 | 1,32 | 1,29 | 1,29 |
| Longueur de rupture $L_R$ en m | 4610 | 6360 | 8440 | 8460 | 7480 |
| Longueur de rupture $L_{Ro}$ en m à machoires jointives | 6390 | 7970 | 10000 | 8650 | 9210 |
| $I = (L_R/L_{Ro}) \times 100$ | 72,2 | 79,8 | 84,4 | 97,8 | 81,2 |
| Indice d'éclatement $I_{100}$ | 35,8 | 39,9 | 40,0 | 38,5 | 39,7 |
| Déchirure $I_{D100}$ | 39,5 | 43,7 | 43,5 | 31,4 | 29,7 |
| Porosité AFNOR | 2,74 | 2,72 | 2,10 | 1,60 | 1,28 |
| $\rho_\infty$ | 26,4 | 26,8 | 27,2 | 27,4 | 28,2 |
| $\rho_o$ | 24 | 25,1 | 25,8 | 26,2 | 24,5 |




COURBE III.6

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE INTRODUITE

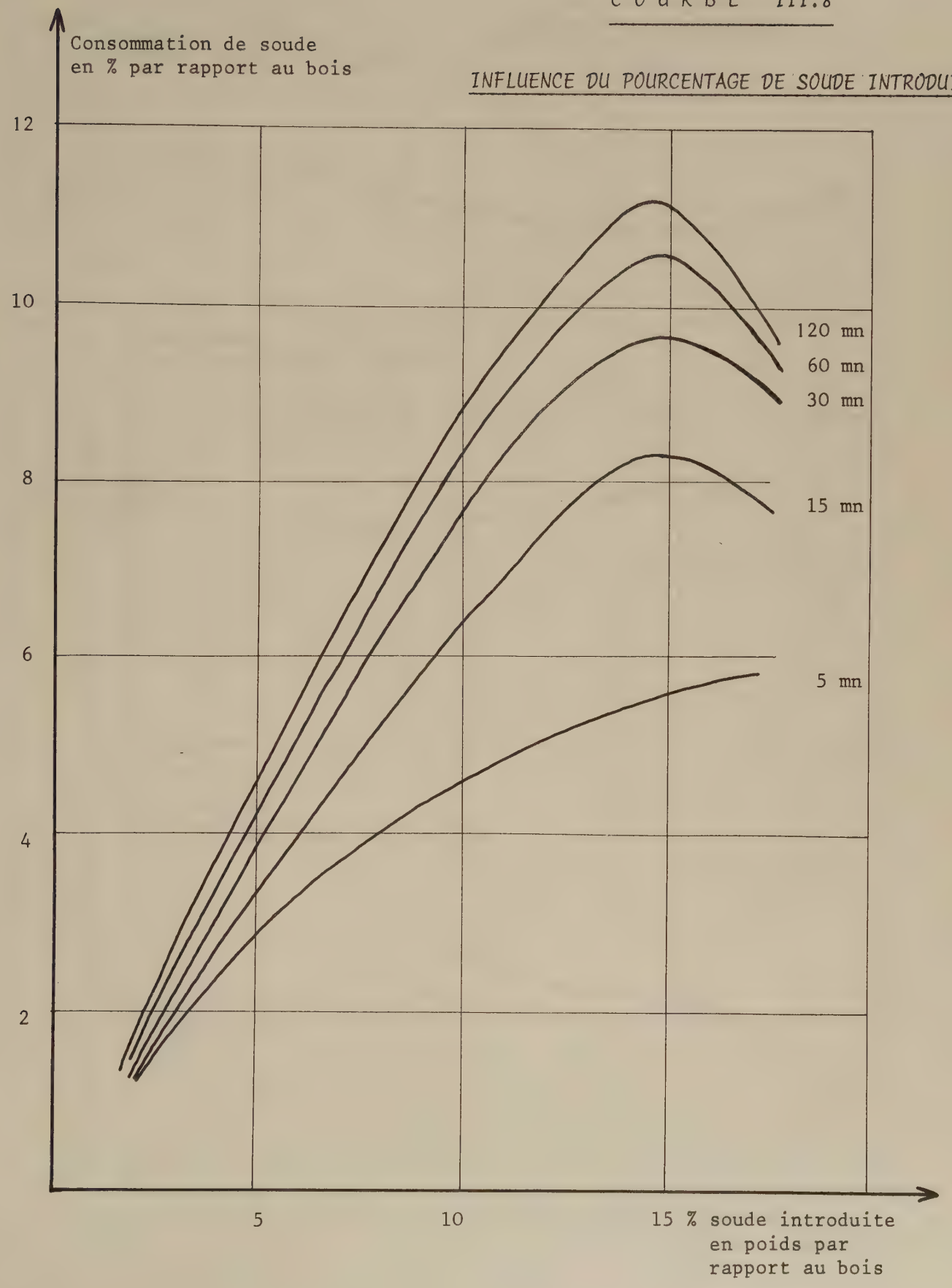



COURBE III.7

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUD
INTRODUITE

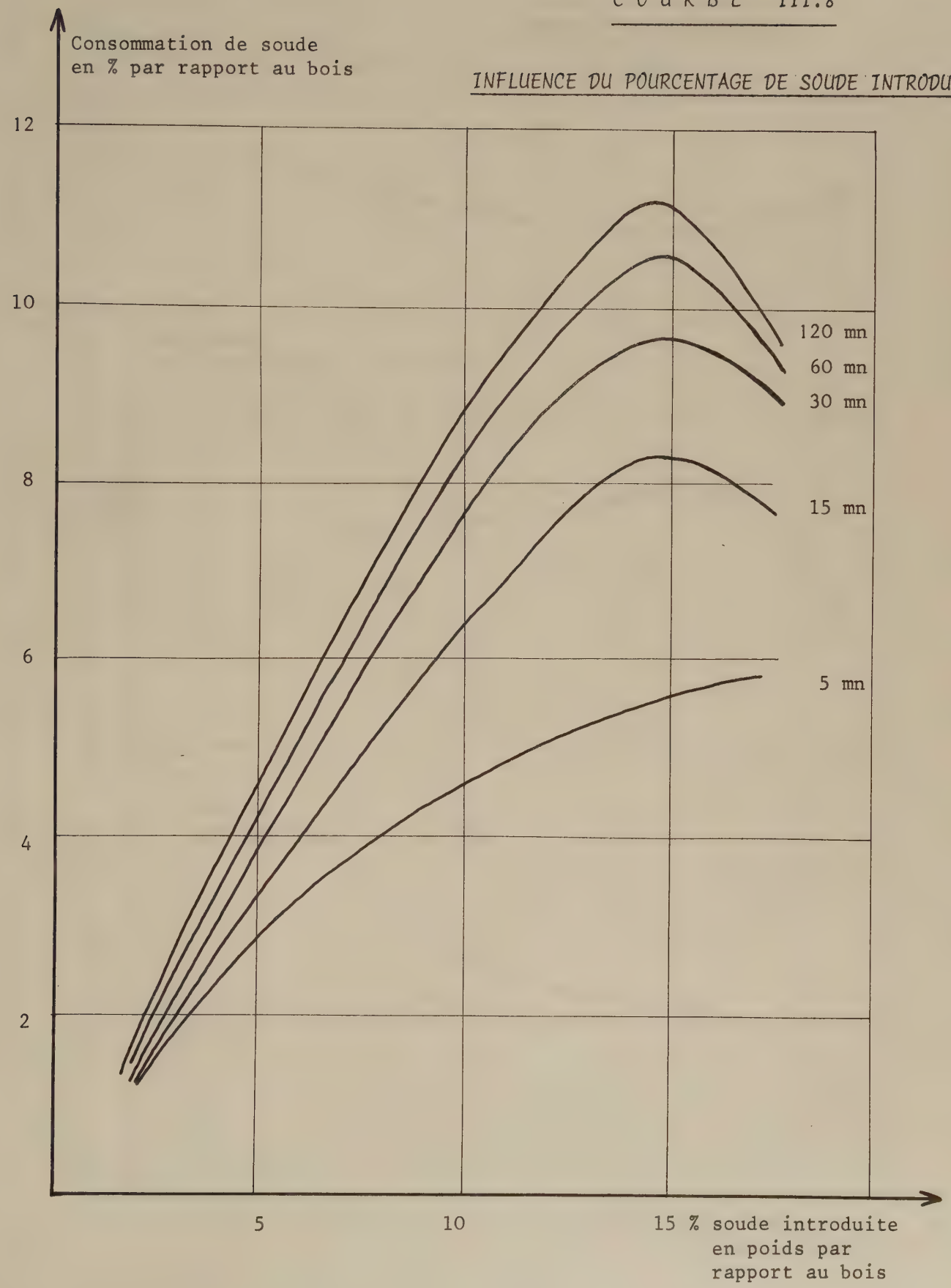
C O U R B E  III.8

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE INTRODUITE



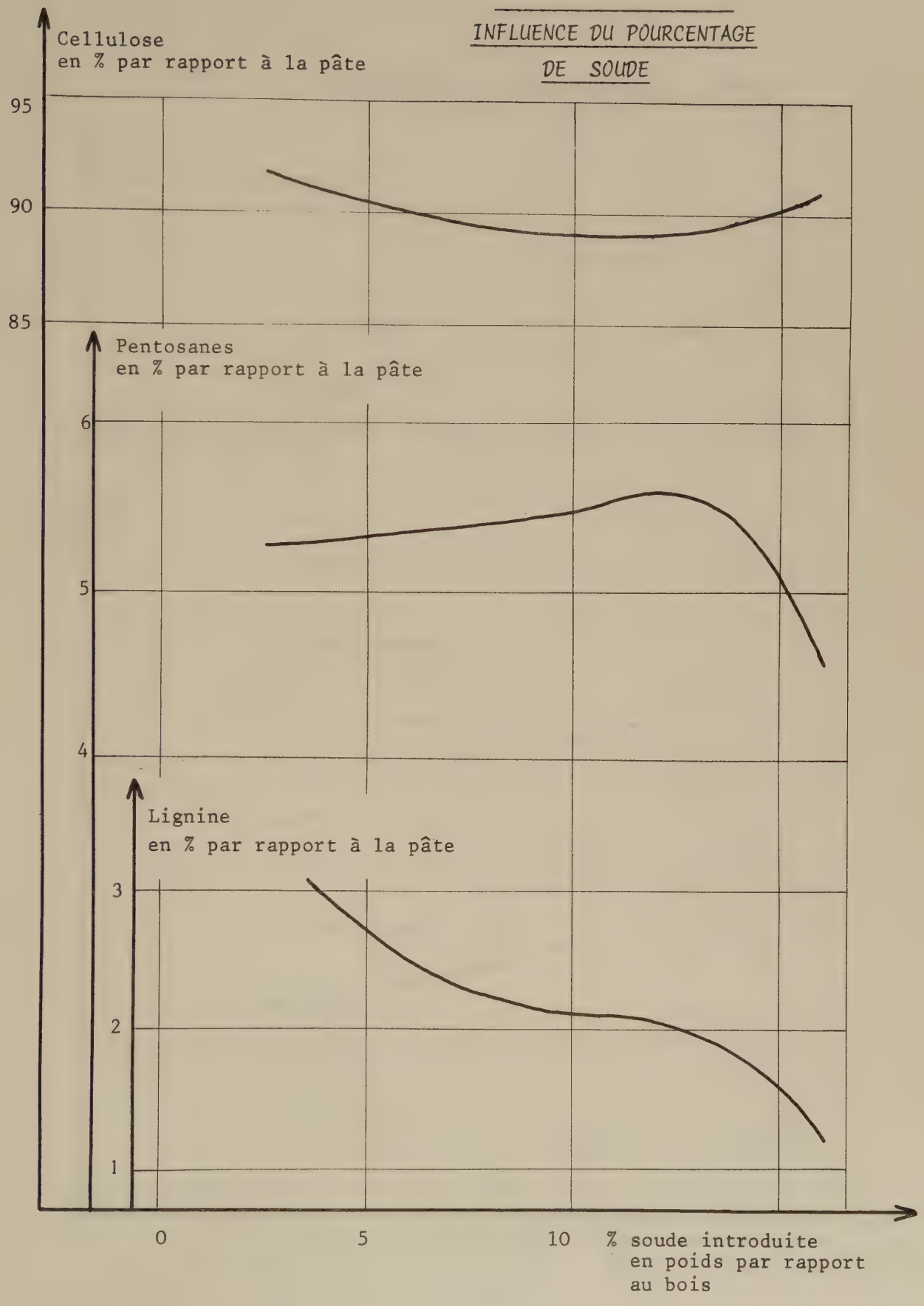
C O U R B E  III.8

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE INTRODUITE



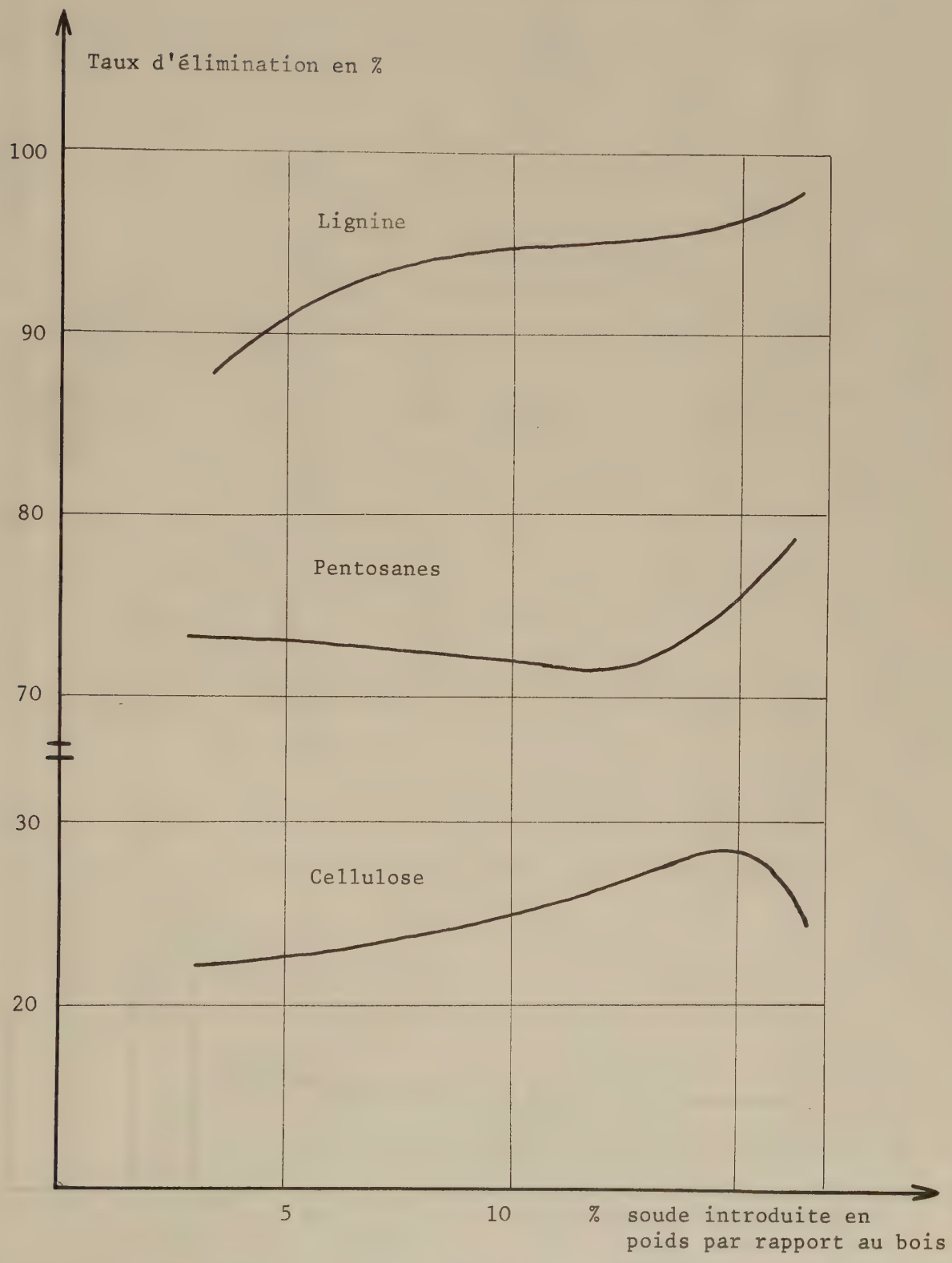
COURBE III.9

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE



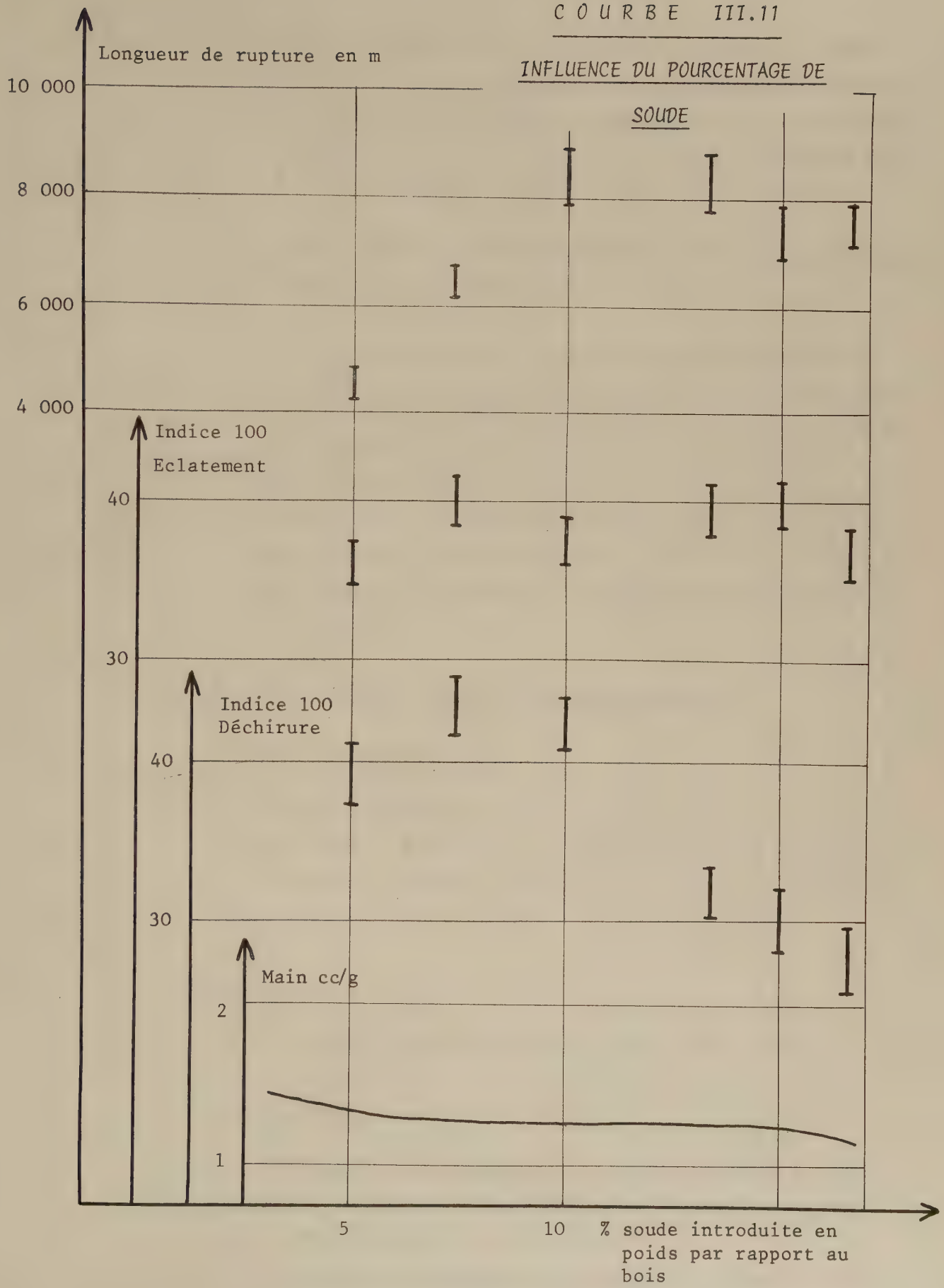
## C O U R B E  III.10

### INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE



COURBE III.11

INFLUENCE DU POURCENTAGE DE SOUDE



c - Les courbes représentant les quantités de soude consommée par rapport au bois en fonction des pourcentages introduits, présentent un maximum, variable selon la durée de l'extraction. Il atteint 10,9 % pour une durée de 120 mn et se situe vers 14 % de soude introduite (courbe III.8).

d - La lignine est éliminée régulièrement lorsque le pourcentage de soude introduite augmente.

e - Le taux de soude optimum à introduire se situe autour de 10 %. Dans ce cas, la consommation est de 8,7 %/bois, après 120 mn de traitement, mais le rendement est meilleur (53 %) et le taux d'incuits faible (1,8 %). L'élimination de la lignine est importante (96 %) et l'indice kappa relativement bas (8,8), voir courbes III.9, III.10. Les caractéristiques mécaniques obtenues sont les meilleures. Longueur de rupture $\simeq$ 8500 m, indice d'éclatement $\simeq$ 40, indice de déchirement $\simeq$ 43 (courbe III.11).

3 - Influence de la température dans l'extraction alcaline -

A - Conditions expérimentales -

La durée du traitement B est constante : 15 mn. Le pourcentage de soude introduite est constant (8 %/bois) ainsi que la durée du traitement (60 mn). On fait varier la température (20 - 40 - 60 - 80 °C).

B - Résultats -

Voir tableau III.4 et courbes III.12, III.13, III.14, III.15

C - Conclusions -

a - La consommation de soude est très rapide au début de l'extraction et d'autant plus rapide que la température est plus élevée (courbes III.12 et III.13).

b - La température optimum pour le traitement C se situe vers 60°C. Dans ce cas, le taux de lignine, l'indice microkappa et le pourcentage d'incuits passent par un minimum (courbe III.14).

TABLEAU III.4

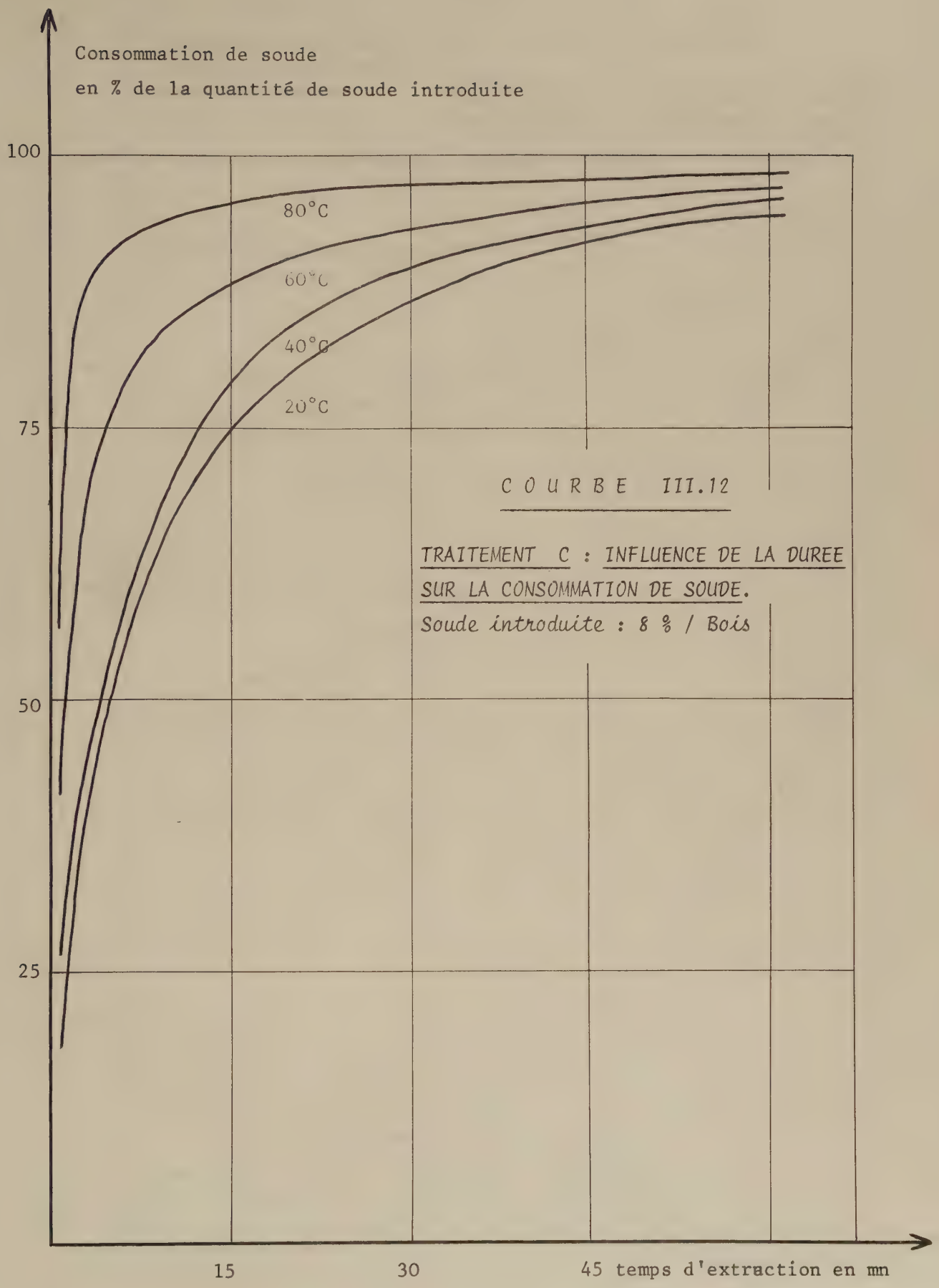
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT C

traitement A : 1 h 00

traitement B : 30 mn

traitement C : 1 h 00 8 % NaOH/bois
température :variable

| Indices chimiques et propriétés mécaniques \ température du traitement | 20 | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|---|
| Rendement en pâte classée en %/bois | 42,2 | 45,9 | 45,3 | 44,5 |
| Incuits %/bois | 10,7 | 7,5 | 5,4 | 8,6 |
| Consommation de soude %/bois | 7,58 | 7,80 | 7,85 | 8,00 |
| Consommation de soude %/introduite | 94,8 | 97,0 | 98,5 | 99,5 |
| I microkappa | 8,58 | 8,21 | 7,61 | 9,65 |
| I $KMnO_4$ | 5,15 | 4,35 | 4,32 | 5,36 |
| Lignine 2 acides %/pâte | 2,00 | 1,88 | 1,76 | 2,40 |
| Lignine 2 acides %/bois | 0,86 | 0,84 | 0,80 | 0,90 |
| Cellulose Kürschner %/pâte | 91,3 | 90,8 | 90,7 | 91,4 |
| Cellulose Kürschner %/bois | 39,4 | 41,7 | 41,2 | 40,6 |
| Taux de pentosanes %/pâte | 5,6 | 6,1 | 6,2 | 6,9 |
| Taux de pentosanes %/bois | 2,3 | 2,8 | 2,8 | 3,1 |
| Taux de délignification en % | 96,9 | 97,0 | 97,1 | 96,8 |
| Taux d'élimination de cellulose en % | 36,5 | 32,8 | 33,6 | 34,6 |
| Taux d'élimination des pentosanes en % | 78,9 | 74,8 | 74,7 | 72,2 |
| °SR | 30,2 | 30,5 | 31,5 | 35,5 |
| Main cc/g | 1,43 | 1,35 | 1,36 | 1,37 |
| Longueur de rupture $L_R$ en m | 8640 | 8900 | 9540 | 8670 |
| Longueur de rupture $L_{Ro}$ en m | 10230 | 9860 | 9870 | 9400 |
| à machoires jointives $I = (L_R/L_{Ro}) \times 100$ | 84,3 | 90,2 | 96,5 | 92,3 |
| Indice d'éclatement $I_{100}$ | 41,8 | 42,5 | 42,9 | 42,9 |
| Déchirure $I_{D100}$ | 32,7 | 31,6 | 30,7 | 27,7 |
| $\rho_\infty$ | 21,0 | 22,0 | 23,0 | 21,0 |
| $\rho_o$ | 19,0 | 20,5 | 21,0 | 19,5 |




C O U R B E  III.12

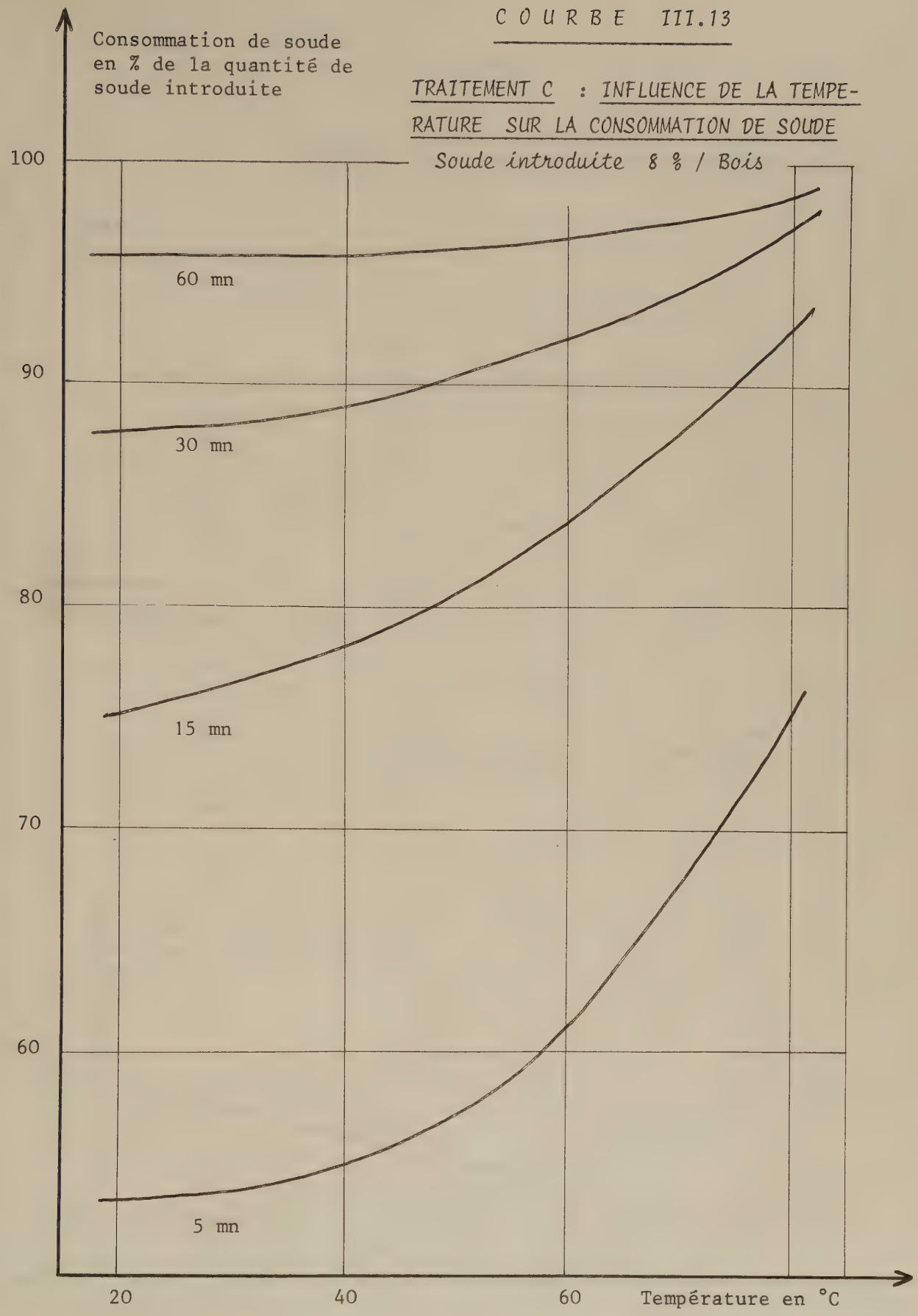
TRAITEMENT C : INFLUENCE DE LA DUREE SUR LA CONSOMMATION DE SOUDE.

Soude introduite : 8 % / Bois

COURBE III.13

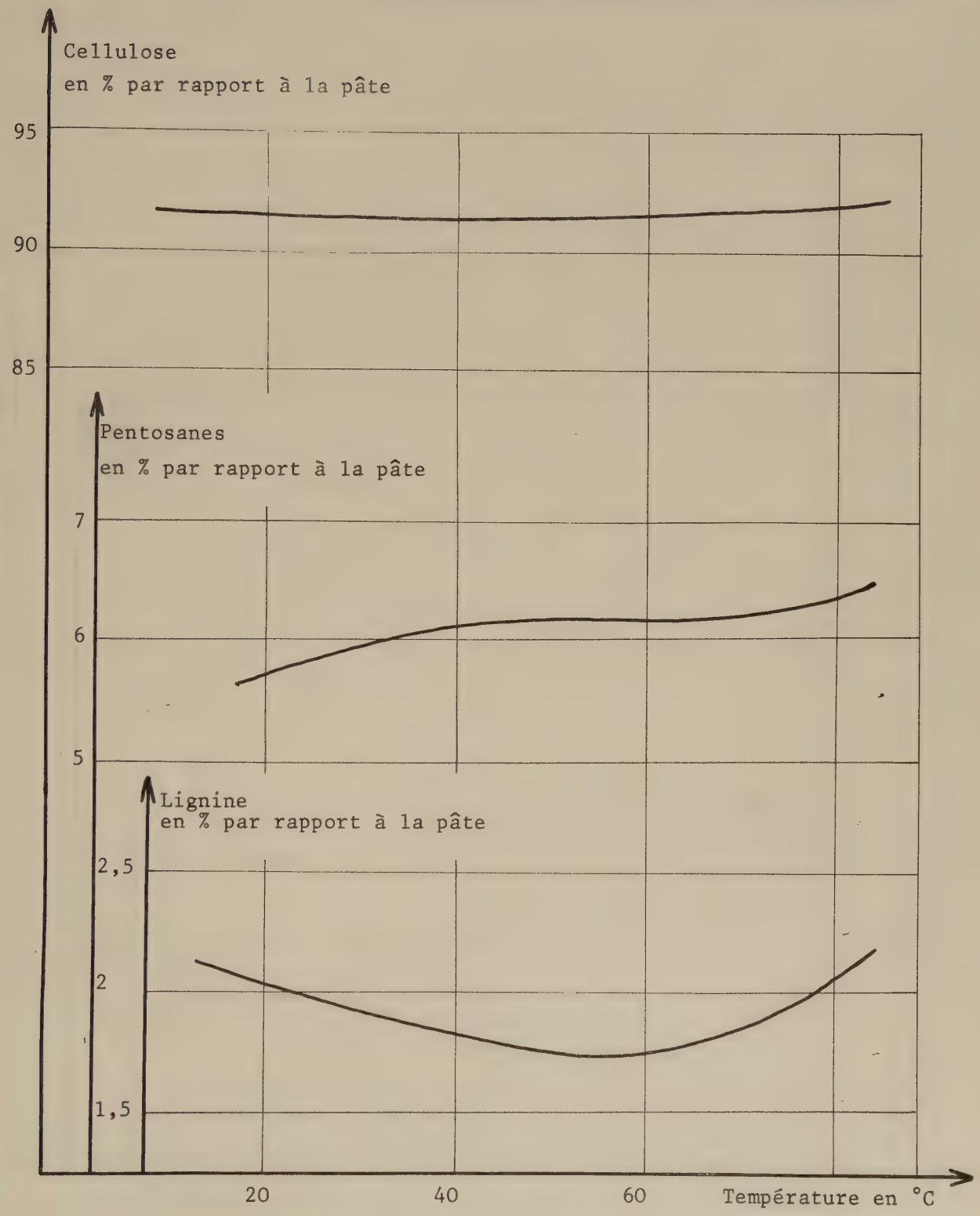
TRAITEMENT C : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONSOMMATION DE SOUDE

Soude introduite 8 % / Bois



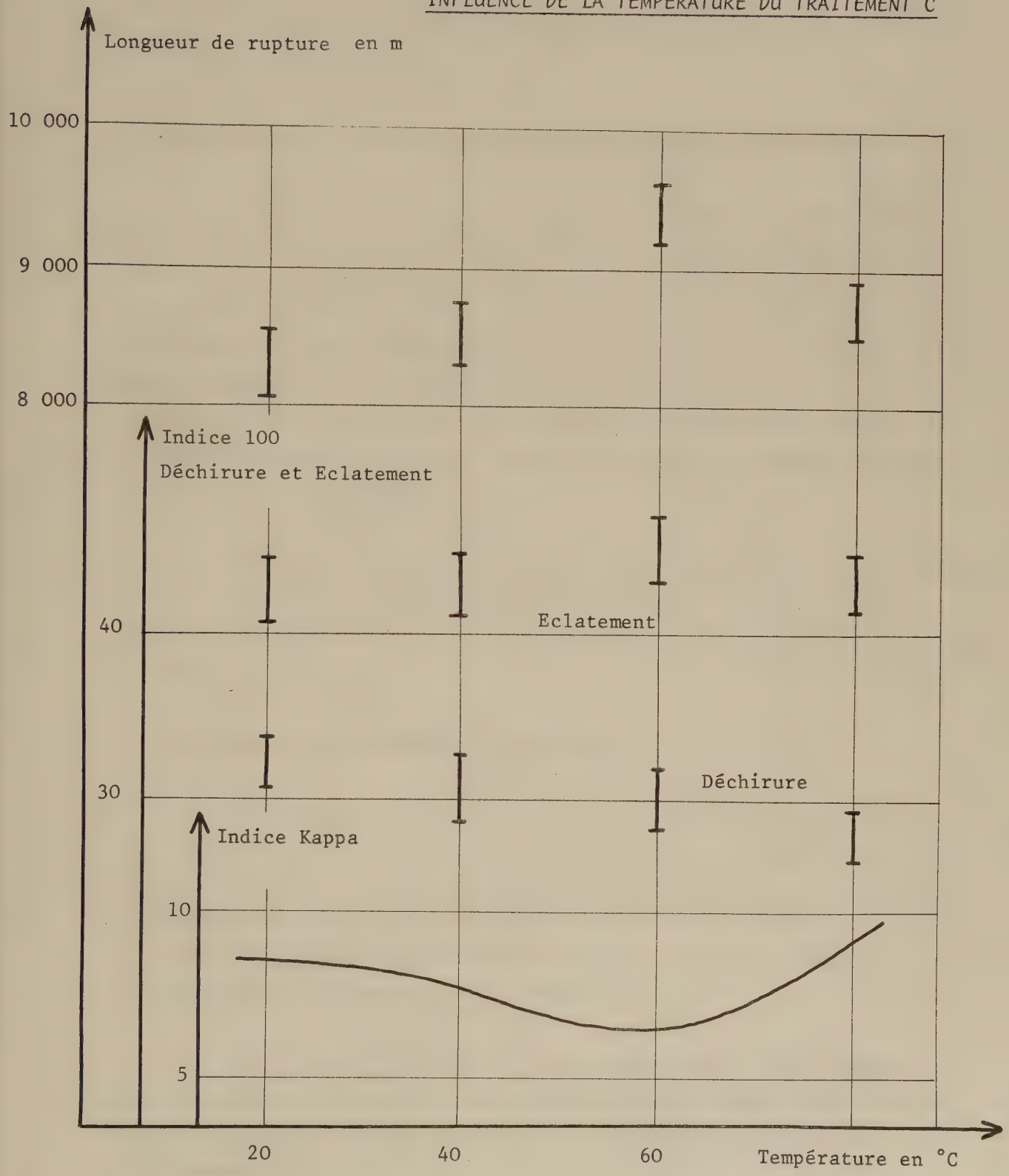
COURBE III.14

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT C



COURBE III.15

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT C



c - Les caractéristiques physiques sont meilleures : longueur de rupture = 9500 m, indice d'éclatement $\simeq$ 43, indice de déchirement $\simeq$ 31 ; mais il faut noter que le degré Schopper est plus élevé que dans les autres séries d'essais (courbe III.15).

4 - Possibilité d'effectuer l'extraction alcaline par l'ammoniac -

L'ammoniac peut être utilisé à la place de la soude à condition de mettre en oeuvre la même quantité d'équivalent en alcali. L'ammoniac présente l'avantage, en tant que base faible, d'effectuer l'extraction à pH relativement bas, ce qui ménage la fraction hémicelluloses en limitant le "peeling" et augmente ainsi le rendement. De plus, la liqueur résiduaire contenant des sels d'ammonium, peut, dans certaines conditions que nous examinerons plus loin, être utilisée comme engrais et produit d'amendement. Enfin, le prix de revient de l'ammoniac est moins élevé que celui de la soude.

Le tableau III.5 donne un exemple d'une extraction alcaline réalisée par l'ammoniac. L'examen des caractéristiques des pâtes obtenues, montre qu'elles présentent peu de différences suivant la nature de l'agent d'extraction.

5 - Récupération des liqueurs résiduaires -

Les liqueurs résiduaires de l'extraction alcaline peuvent éventuellement être recyclées après addition d'alcali, de façon à augmenter leur concentration en matières organiques. Elles peuvent ensuite être concentrées et brûlées dans les mêmes conditions qu'une liqueur résiduaire de cuisson alcaline afin de régénérer la soude (solution difficile sinon impossible si l'on utilise de l'ammoniac).

Les liqueurs résiduaires d'hydrolyse acide peuvent également être recyclées mais les produits chimiques ($HNO_3$ et $HNO_2$) sont difficilement récupérables. Aussi semble-t-il préférable de procéder de la façon suivante :

a - Neutralisation de la liqueur résiduaire d'hydrolyse par la liqueur résiduaire d'extraction alcaline. Dans ces

TABLEAU III.5

INFLUENCE SUR LES CARACTERISTIQUES DES PATES, DE LA NATURE DE L'AGENT D'EXTRACTION DANS LE TRAITEMENT C

Durée du traitement A : 1 h 00

Durée du traitement B : 1/2 h

| | | $NH_4OH$ | NaOH |
|---|---|---|---|
| Traitement C | % bois | 10 | 10 |
| | durée : h | 2 | 2 |
| | Température : °C | 20 | 60 |
| Rendement | | 43,0 | 43,5 |
| Incuits | | 4,3 | 2,2 |
| Lignine %/bois | | 1,15 | 1,10 |
| I microkappa | | 7,2 | 5,6 |
| Consommation d'alcali %/bois | | - | 8,9 |
| ° SR | | 18 | 16 |
| Main cc/g | | 1,35 | 1,38 |
| Longueur de rupture m | | 7770 | 8320 |
| $Ie_{100}$ | | 35,9 | 43,3 |
| Déchirure $I_{100}$ | | 53,8 | 31,8 |
| $\rho \infty$ | | 34 | 36 |

conditions, l'extraction alcaline par l'ammoniac sera préférée. On obtient ainsi une liqueur pratiquement neutre contenant des nitrates et nitrites d'ammonium (substances minérales), des dérivés organiques nitrés et des sels d'ammonium d'acides organiques.

b - Cette liqueur peut être concentrée suivant les procédés classiques à 30 - 65 % de matières sèches et éventuellement utilisée sous cette forme comme engrais et produit d'amendement.

Cette possibilité d'utilisation des liqueurs résiduaires résoudrait les problèmes de pollution des cours d'eau, et présenterait des avantages certains sur le plan économique par la qualité des sous-produits obtenus.

6 - Corrélations -

Le nombre important de mesures effectuées au cours de cette étude nous a incité à rechercher s'il existait des corrélations entre certains résultats. Les calculs, présentés ici, sont relatifs à deux sortes de couples de valeurs:

- Indice microkappa - indice de permanganate
- Indice microkappa - taux de lignine.

a - Méthode employée -

On porte sur un graphique les couples de valeurs considérées. Dans les deux cas envisagés ici, les indices microkappa figurent en ordonnées. Si x et y sont les deux variables étudiées et si n est le nombre d'essais, on définit :

- les moyennes $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n}$

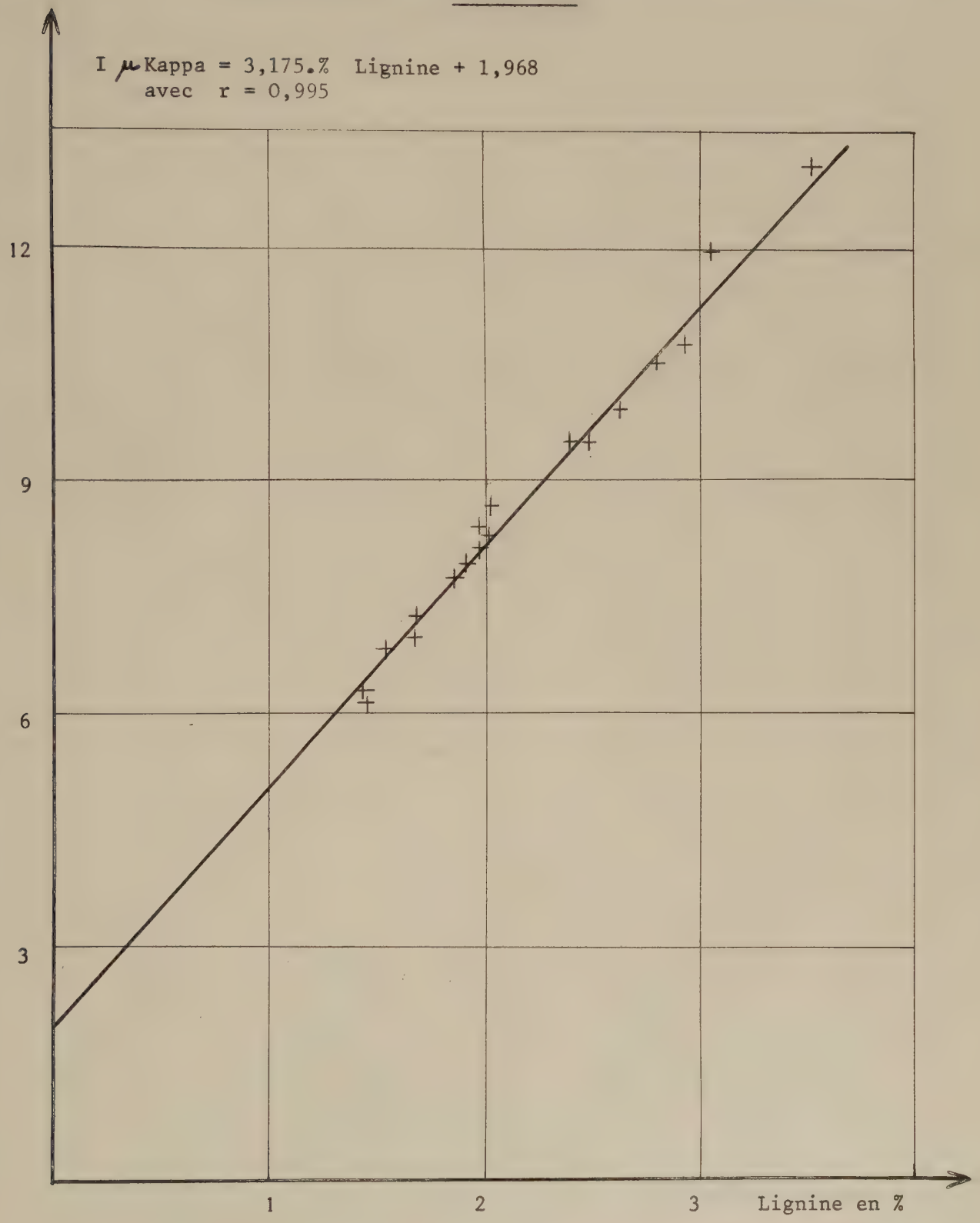
$\bar{y} = \frac{\Sigma y}{n}$

- le coefficient de corrélation

$$r = \frac{\Sigma xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\Sigma x^2 - n\bar{x}^2)(\Sigma y^2 - n\bar{y}^2)}}$$

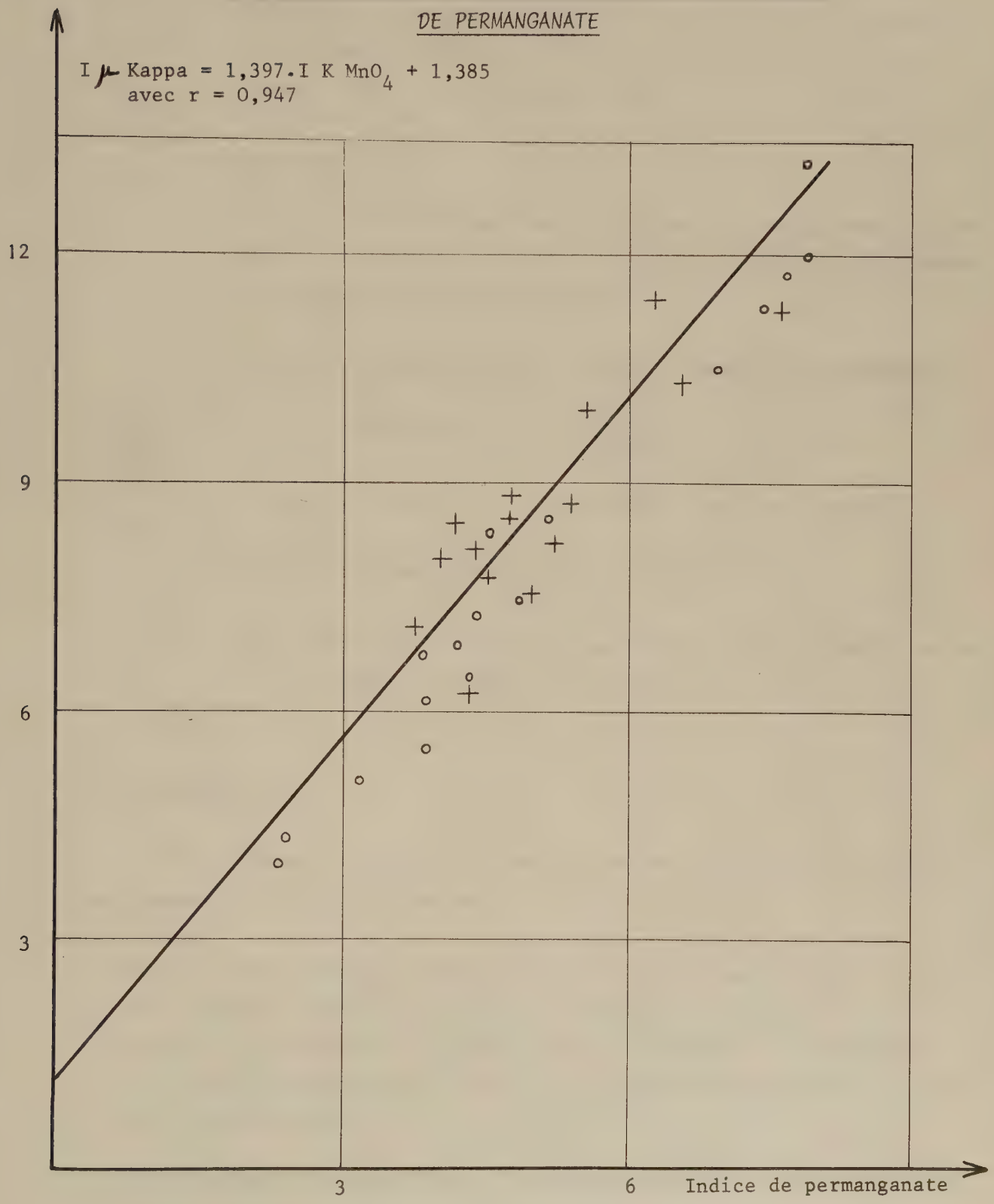
## C O U R B E III.16

CORRELATION ENTRE L'INDICE MICRO KAPPA ET LE POURCENTAGE DE LIGNINE



## C O U R B E  III.17

### CORRELATION ENTRE L'INDICE MICRO KAPPA ET L'INDICE DE PERMANGANATE



Ce coefficient est toujours compris entre - 1 et + 1.S'il est nul ou voisin de zéro, il y a absence de corrélation. Celle-ci est d'autant meilleure que les valeurs de r sont plus proches de -1 ou +1 . A la limite, pour r = $\pm$ 1, la liaison entre x et y est dite rigide.

b - Résultats -

Les couples de valeurs sont portés sur les graphiques III.16 et III.17. Les corrélations sont très bonnes et nous pouvons donner l'équation des droites obtenues:

- pour le couple indice microkappa - indice de permanganate

$$I_{microkappa} = 1,39 . I_{KMnO_4} + 1,38$$

- pour le couple indice microkappa - taux de lignine

$$I_{microkappa} = 3,17 . \% \text{ lignine} + 1,97$$

Les coefficients de corrélation : 0,95 pour le premier couple et 0,99 pour le deuxième sont très significatifs.

## IV - CONCLUSION -

La délignification des matières premières végétales cellulosiques comporte les étapes suivantes :

1 - Action de $N_2O_4$ ou $NO_2$ en continu sur les végétaux secs à l'air (humidité comprise entre 10 et 40 %) avec réoxydation des produits de la réaction, en particulier NO, par l'air ou l'oxygène. La consommation en dioxyde d'azote est de l'ordre de 15 % en poids par rapport au bois (sans récupération).

2 - Hydrolyse par l'eau bouillante. La durée optimum de ce traitement est de 15 à 30 mn.

3 - Extraction alcaline par des solutions sodiques. Les conditions optima pour ce traitement sont les suivantes :

- pourcentage de soude par rapport au bois : 10 %
- durée : 2 heures
- température : 60°C

4 - Défibrage et classage -

La pâte défibrée dans un désintégrateur SANDBERG est ensuite classée dans un appareil WEVERK (les fentes des grilles sont de 20/100).

Les pâtes classées ont en général une très faible teneur en lignine (de 1 à 1,5 %) et des indices Kappa également peu élevés (de l'ordre de 5 à 10). Ce sont donc des pâtes particulièrement faciles à blanchir.

Comparativement aux procédés traditionnels de préparation de pâtes cellulosiques chimiques écrues ou blanchies, l'utilisation du dioxyde d'azote présente certains avantages. Quelques uns sont identiques à ceux résultant de l'emploi des composés oxygénés de l'azote pour la délignification des végétaux, et plus spécialement du procédé à l'acide nitrique :

a - matériel mis en oeuvre relativement simple, mais résistant à la corrosion.
b - grande souplesse du procédé qui peut s'appliquer, avec un minimum de modifications et avec les mêmes installations, à toutes les espèces végétales (des essais encourageants ont été obtenus avec la paille de riz d'Iran).
c - cycle de délignification relativement court et basse température de cuisson.
d - obtention de pâtes écrues bien délignifiées et particulièrement faciles à blanchir, ce qui élimine les problèmes de pollution dûs aux eaux résiduaires de blanchiment par le chlore et l'extraction alcaline.

Mais l'emploi du dioxyde d'azote a sur le procédé à l'acide nitrique des avantages supplémentaires, ainsi que le montre le tableau ci-après :

| | Procédé $HNO_3$ | Procédé $NO_2$-$N_2O_4$ |
|---|---|---|
| Consommation en produit nitrant % par rapport en bois | 16 - 20 | 12 - 15 |
| Consommation de soude %/bois | 10 - 12 | 5 - 10 |
| Rendement pâte écrue | 50 | 55 |
| Rendement pâte blanchie | 46 | 50 |

Dans le cas d'une cuisson avec $NO_2$

a - La consommation globale de réactifs chimiques pour l'obtention de pâtes blanchies est nettement inférieure.

b - Les problèmes de pollution des cours d'eau sont réduits, la majeure partie des effluents pouvant être récupérée.

# CHAPITRE IV

## APPLICATION DE LA DELIGNIFICATION PAR $NO_2$ A LA PREPARATION DE PATES PAPETIERES

L'obtention d'une pâte bien délignifiée à partir de copeaux de sapin, nous a conduit à en rechercher les possibilités d'utilisation en papeterie et à en étudier plus en détail le blanchiment et le raffinage. Nous avons ensuite appliqué à une autre espèce végétale, un feuillu, la suite des traitements décrits précédemment.

### I - ETUDE D'UNE PATE DE RESINEUX -

#### 1 - Pâte écrue -

Nous traitons, dans les conditions optimales de délignification définies au chapitre précédent, des copeaux de sapin (humidité = 69 %). La pâte est obtenue avec un rendement de 44,5 % par rapport au bois (incuits : 5,2 %). Son indice microkappa est de 6,0.

Les principaux résultats relatifs à la pâte écrue sont résumés dans le tableau IV.1

Le taux de délignification est très élevé (98,1 %), mais en même temps l'élimination des pentosanes est importante (76,0 %). La valeur assez

TABLEAU IV.1

CARACTERISTIQUES D'UNE PATE DE SAPIN, ECRUE ET BLANCHIE

| Indices | Pâte écrue | Pâte blanchie 1 | Pâte blanchie 2 |
|---|---|---|---|
| Rendement % /bois | 41 | 97 | 96,5 |
| Lignine % /pâte | 1,3 | 0,13 | 0,16 |
| Pentosanes % /pâte | 6,4 | 5,5 | 5,2 |
| Cellulose Kürschner % /pâte | 93 | - | - |
| Holocellulose % /pâte | 95,2 | - | - |
| I Charles | - | 85,5 | 88 |
| $\alpha$-cellulose | - | 83,1 | 86,4 |
| I cuivre | 6,3 | 5,7 | 4,3 |
| Carboxyles méq/100 g | 45,5 | 44,6 | 43,6 |
| $\overline{DP}_m$ viscosimétrique | 750 * | 748 | 685 |
| Main cc/g | 1,72 | 1,55 | 1,70 |
| Longueur rupture m | 3680 | 4000 | 4045 |
| L $R_o$ m | 5226 | 6845 | 6020 |
| $\frac{L_R}{L_{R_o}}$ x 100 | 70,5 | 58,5 | 67,3 |
| Indice d'éclatement | 46 | 55 | 62 |
| Déchirure $I_D$ 100 | 19 | 17 | 24 |
| $\rho\infty$ | 43,7 | 79 | 84 |
| $\rho_o$ | 42,7 | 67,6 | 72 |

* sur holocellulose

basse du degré de polymérisation viscosimétrique moyen (650) indique une dégradation assez importante de la cellulose, dont la perte se chiffre à 37,8 %.

2 - Essais de blanchiment -

Le faible indice microkappa laisse supposer un blanchiment de la pâte écrue assez facile à réaliser, ce qui permet de supprimer les phases chloration et extraction alcaline d'un blanchiment classique.

Le tableau IV2indique les quantités de chlore actif mises en jeu et les différentes conditions de traitement. Les indices chimiques et les caractéristiques physiques des pâtes écrues et blanchies sont donnés dans le tableau IV.1

Les résultats montrent que, par un blanchiment très simple, on obtient des pâtes blanchies avec des propriétés mécaniques en général supérieures à celles des pâtes écrues. Par contre, les indices chimiques indiquent clairement une dégradation assez importante de la cellulose. Il faut cependant remarquer que ce schéma de blanchiment permet, par comparaison avec un schéma classique, une économie importante de réactifs chimiques ainsi qu'une diminution du nombre et du volume des effluents, et par suite de la pollution des cours d'eau (suppression des eaux usées de chloration et d'extraction alcaline).

3 - Essais de raffinage -

Nous avons raffiné la pâte écrue dans un moulin LAMPEN. L'aptitude au raffinage est tout à fait remarquable : le degré Shopper de la pâte brute est de 17 et atteint 67 après 30 minutes de raffinage.

La courbe de variation du degré Shopper en fonction du temps est représentée sur le graphique IV.1 .Les caractéristiques mécaniques sont données dans le tableau IV.3 et représentées sur le graphique IV.2.

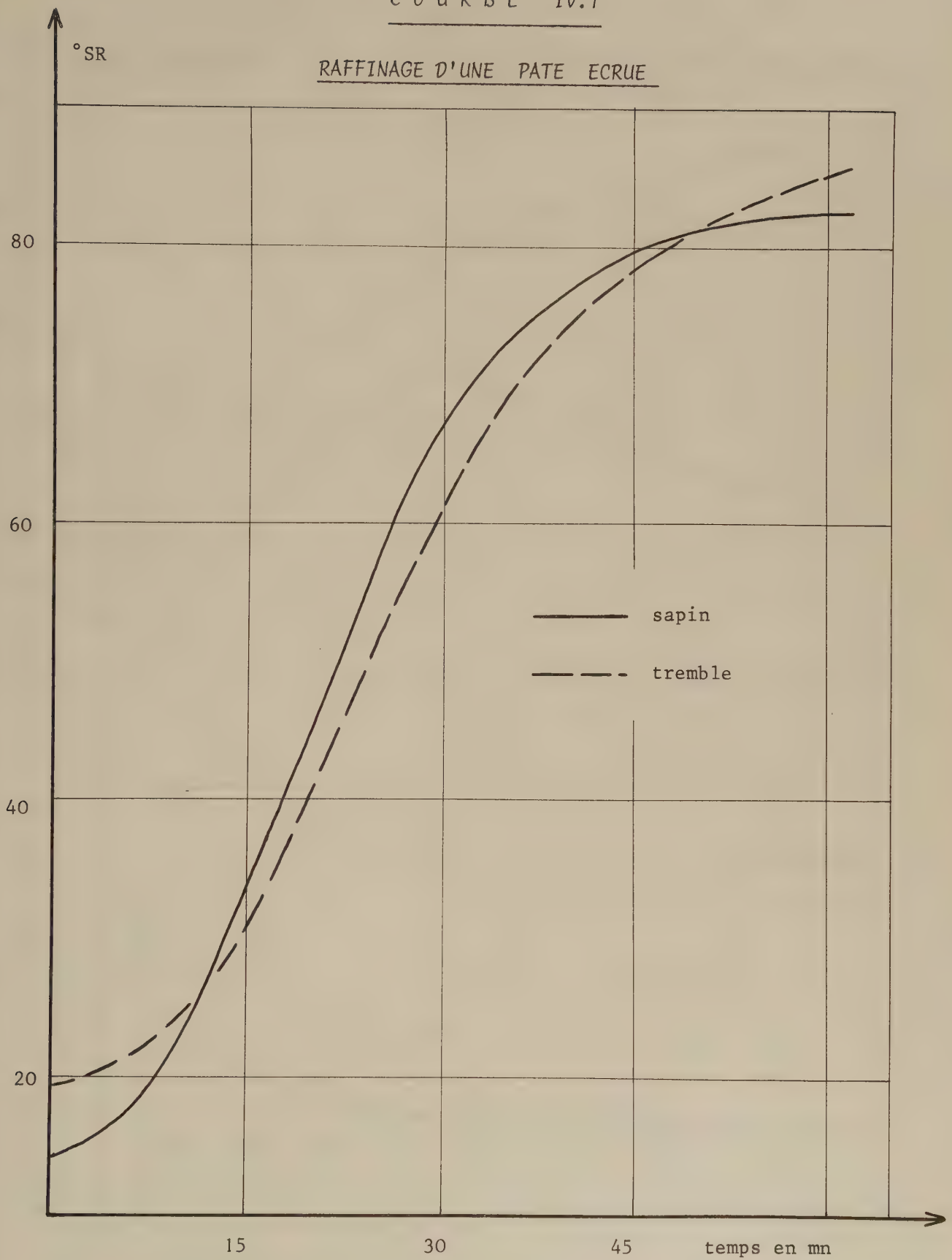
TABLEAU IV.2

CONDITIONS DES BLANCHIMENTS D'UNE PATE ECRUE DE SAPIN

| | | Blanchiment 1 | | | Blanchiment 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Phases | | I | II | III | I | II | III |
| Densité de la pâte % | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Agent de blanchiment | | $ClO_2$ | | $ClO_2$ | $ClO_2$ | | $ClO_2$ |
| $Cl_2$ actif par rapport à la pâte en % | | 2 | | 1 | 3 | | 1 |
| Consommation | | totale | | totale | totale | | 0,7 |
| Phases d'extraction | Agent | | NaOH | | | NaOH | |
| | Concentration par rapport à la pâte % | | 0,6 | | | 0,6 | |
| Température °C | | 70 | 40 | 70 | 70 | 40 | 70 |
| Durée mn | | 60 | 30 | 90 | 120 | 30 | 90 |
| pH | INITIAL | 4,6 | | 6,6 | 3,9 | | 6,3 |
| | FINAL | 3,9 | | 7 | 4,9 | | 7,1 |
| Blancheur (photovolt) | | 66,5 | 67,5 | 80 | 72,5 | 73 | 85 |

COURBE IV.1

RAFFINAGE D'UNE PATE ECRUE



C O U R B E IV.2

PATE ECRUE DE SAPIN. RAFFINAGE DANS UN MOULIN LAMPEN

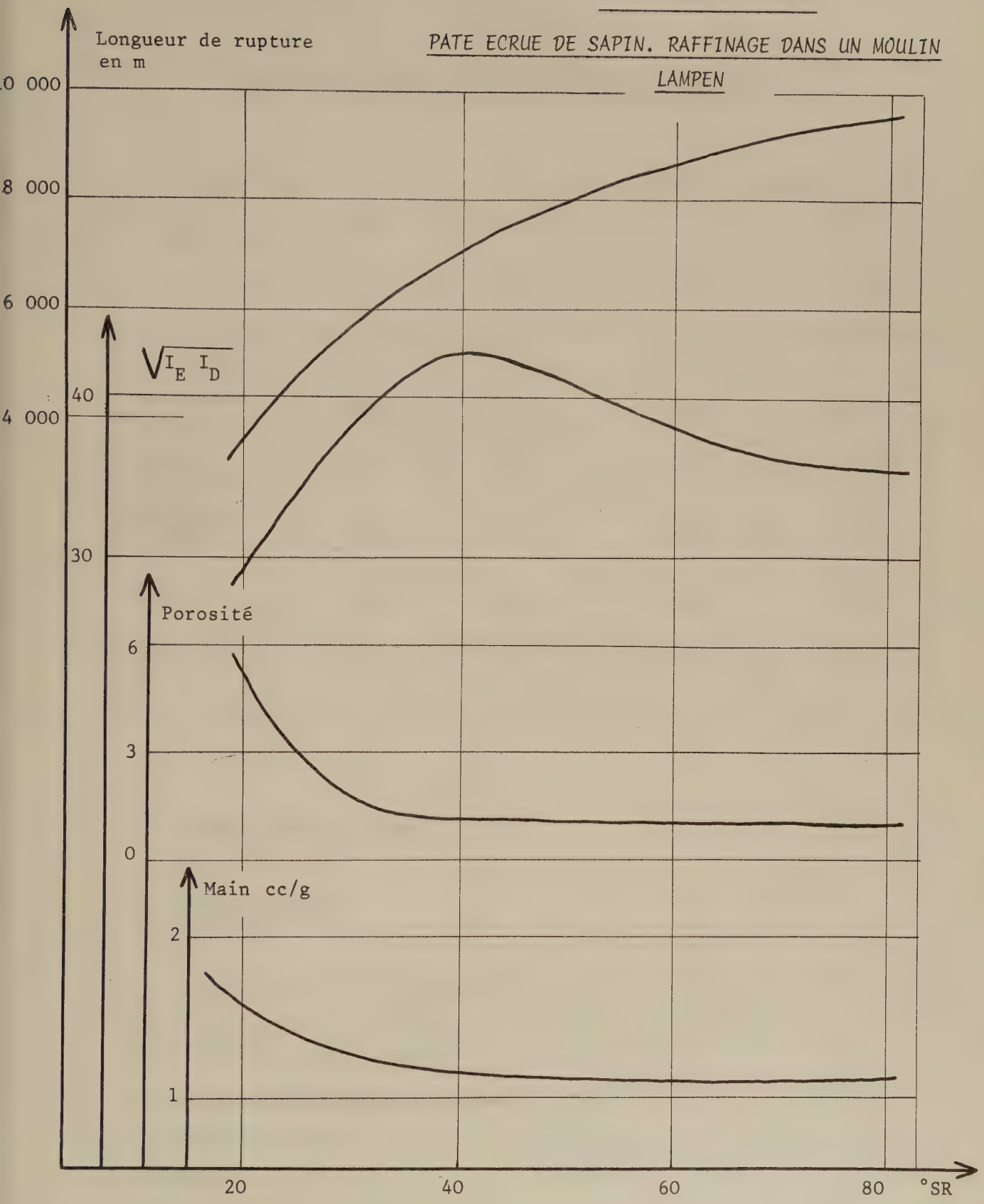


TABLEAU IV.3

PATE ECRUE DE SAPIN. RAFFINAGE AU MOULIN LAMPEN

| Durée de raffinage | brute | 15 mn | 30 mn | 60 mn |
|---|---|---|---|---|
| ° SR | 17 | 35 | 67 | 81 |
| Main cc/g | 1,72 | 1,15 | 1,09 | 1,07 |
| Longueur de rupture m | 3680 | 7740 | 9460 | 9560 |
| Indice d' éclatement | 19,0 | 56,1 | 64 | 67 |
| Déchirure $I_D$ 100 | 46,0 | 33,4 | 23,6 | 20,5 |
| Porosité AFNOR | 5,8 | 0,99 | 0,97 | 0,95 |
| $\sqrt{I_E \times D_{100}}$ | 27,9 | 43,3 | 38,8 | 37,1 |

II - ESSAIS SUR UN FEUILLU -

1 - Délignification -

L'étude de la délignification par le dioxyde d'azote gazeux a également été entreprise sur un bois feuillu, le tremble, dont la composition chimique est la suivante :

- lignine (méthode aux deux acides) : 21,4 %
- cellulose Kürschner : 55,5 %
- pentosanes : 23,2 %

L'étude systématique des différents traitements appliqués à ce feuillu a permis de dégager certaines conclusions qui, en général, rejoignent celles obtenues lors du traitement d'un résineux.

a) Les meilleures conditions pour une bonne délignification des copeaux sont les suivantes :

- Traitement A : siccité du bois = 60 - 70 %
  durée : 1 heure
- Traitement B : durée : 1 heure
- Traitement C : pourcentage de soude à introduire : 10 %
  durée : 2 heures
  température : 60°C

b) La pâte est obtenue avec un rendement de l'ordre de 45 % (sans recyclage des incuits).

Le taux de délignification est élevé : 95,3 % en rapport avec un indice microkappa faible (environ 6,0)

2 - Essais de blanchiment -

Les pâtes écrues ont une faible teneur en lignine ; elles seront donc faciles à blanchir en deux phases seulement. Des essais ont été effectués sur deux pâtes ayant un indice microkappa voisin. Les conditions de blanchiment sont résumées dans le tableau IV.4 .

TABLEAU IV.4

| | | Blanchiment 1 | | | Blanchiment 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pâte écrue | $I_{microkappa}$ | 5,19 | | | 6,41 | | |
| | Blancheur | 38 | | | 40 | | |
| Phases | | I | II | III | I | II | III |
| Densité de pâte % | | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Agent de blanchiment | | $ClO_2$ | | $ClO_2$ | $ClO_2$ | $H_2O_2$ | $ClO_2$ |
| Chlore actif %/pâte | | 3 | | 1 | 3 | 0,5 | 1 |
| Température °C | | 70 | 40 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Durée mn | | 60 | 30 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Agent d'extraction | | | NaOH | | | | |
| Concentration %/pâte | | | 0,5 | | | | |
| Blancheur | | | 84 | 88 | | 81 | 84 |

Les caractéristiques mécaniques des pâtes écrues et blanchies sont résumées dans le tableau IV.5

TABLEAU IV.5

| | Blanchiment 1 | | Blanchiment 2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Pâte écrue | Pâte blanchie | Pâte écrue | Pâte blanchie |
| ° SR | 21 | 21 | 21 | 21 |
| Main cc/g | 1,20 | 1,25 | 1,35 | 1,37 |
| Longueur rupture m | 6170 | 4520 | 6500 | 4940 |
| Indice d'éclatement | 24,6 | 14 | 26,2 | 17 |
| Déchirure $I_D$ 100 | 28 | 39,5 | 35,9 | 39,5 |
| Blancheur | 38 | 88 | 40 | 84 |

Nous constatons que, contrairement à ce qui se passe avec un résineux, le blanchiment diminue la résistance du papier obtenu.

3 - Essais de raffinage -

Nous avons effectué un essai de raffinage sur une pâte écrue. L'évolution des caractéristiques physiques du papier obtenu en fonction du degré de raffinage est donnée dans le tableau IV.6 .

TABLEAU IV.6

RAFFINAGE D'UNE PATE ECRUE DE TREMBLE

| Durée de raffinage mn | 0 | 15 | 30 | 60 |
|---|---|---|---|---|
| °SR | 21 | 32 | 63 | 82 |
| Longueur de rupture m | 5840 | 6250 | 9500 | 9850 |
| Indice d'éclatement | 24 | 32 | 50,4 | 59 |
| Déchirure $I_{100}^{D}$ | 36 | 26 | 18,5 | 18 |
| Double plis 500g | 166 | 368 | 12700 | 14500 |

Les différentes caractéristiques de résistance (sauf la déchirure) sont fortement améliorées par le raffinage. Comme dans le cas d'un résineux, le temps nécessaire pour obtenir un degré Shopper élevé est court (30 minutes de 21 à 63 °SR).

## III - CONCLUSIONS -

Les pâtes écrues obtenues par le procédé au dioxyde d'azote, ont des caractéristiques mécaniques assez faibles surtout en ce qui concerne la résistance à l'éclatement et la déchirure. Le raffinage permet, dans une certaine mesure, d'améliorer certaines caractéristiques; mais cet avantage n'est que relatif, car, dès que l'on atteint un certain Shopper, la pâte pose des problèmes en ce qui concerne son égouttabilité. Par contre, le blanchiment s'effectue facilement avec de faibles quantités d'agents de blanchiment, sans que la solidité du papier obtenu soit modifiée.

L'addition à la pâte blanchie de certains adjuvants pourrait éventuellement améliorer son utilisation en papeterie. La possibilité de délignifier en mélange plusieurs espèces de bois est aussi à envisager. Quant à l'utilisation d'une telle pâte pour des usages chimiques, les indices imposés aux pâtes pour viscose ( $\alpha$ - cellulose $\geqslant$ 94 %, cellulose résistante $\geqslant$ 96 %, degré de polymérisation $\geqslant$ 700, pentosanes $\leqslant$ 3 %) ne correspondent pas tout à fait aux indices que nous avons obtenus : elle pourrait cependant être employée pour tous les usages chimiques, n'exigeant pas des caractéristiques aussi sévères.

# CHAPITRE V

## ETUDE DES LIQUEURS RESIDUAIRES

Les précédents travaux nous ont permis d'obtenir par une succession de traitements appropriés, appliqués à des copeaux de bois, une pâte papetière ayant de bonnes caractéristiques. Mais cette étude resterait incomplète sans aborder le problème des liqueurs résiduaires. Nous avons déjà insisté sur la nécessité de limiter la pollution. Cette question peut être résolue dans le cas des liqueurs résiduaires, soit par une récupération très poussée des substances minérales ou organiques qu'elles renferment, soit par leur utilisation directe (en tant qu'engrais par exemple) après un traitement approprié. Nous avons donc entrepris l'étude des solutions provenant, soit du traitement B (hydrolyse par l'eau à ébullition), soit du traitement C (extraction sodique).

### I - SCHEMA GENERAL DE L'ANALYSE -

#### 1 - Conditions de délignification -

L'étude entreprise nécessite une quantité assez importante des substances à analyser ; nous traitons donc, 600 g de copeaux de sapin (humidité = 69 %) pendant deux heures sous un courant air-dioxyde d'azote en continu. Après avoir chassé l'excès de gaz, nous effectuons une hy-

drolyse par l'eau à ébullition pendant 30 minutes, le rapport eau/bois étant de 9/1. Les copeaux sont alors lavés et essorés jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre. Seules les premières eaux de lavage sont recueillies et jointes à la "liqueur d'hydrolyse". Les copeaux sont ensuite traités par une solution alcaline contenant 10 % de soude par rapport au bois, pendant une heure à une température de 60°C (rapport lessive/bois de 4/1). Après les opérations de défibrage et de lavage, nous obtenons une pâte avec un rendement de 41,5 % et un taux d'incuits de 5,1 % par rapport au bois. Seule la solution provenant du traitement sodique a été retenue pour analyse.

2 - Analyse de la liqueur résiduaire issue de l'hydrolyse -

La solution provenant du traitement B laisse déposer par refroidissement un précipité, que nous appellerons H. Notre analyse consiste à rechercher la présence d'oses dans cette substance, puis à en déterminer la nature.

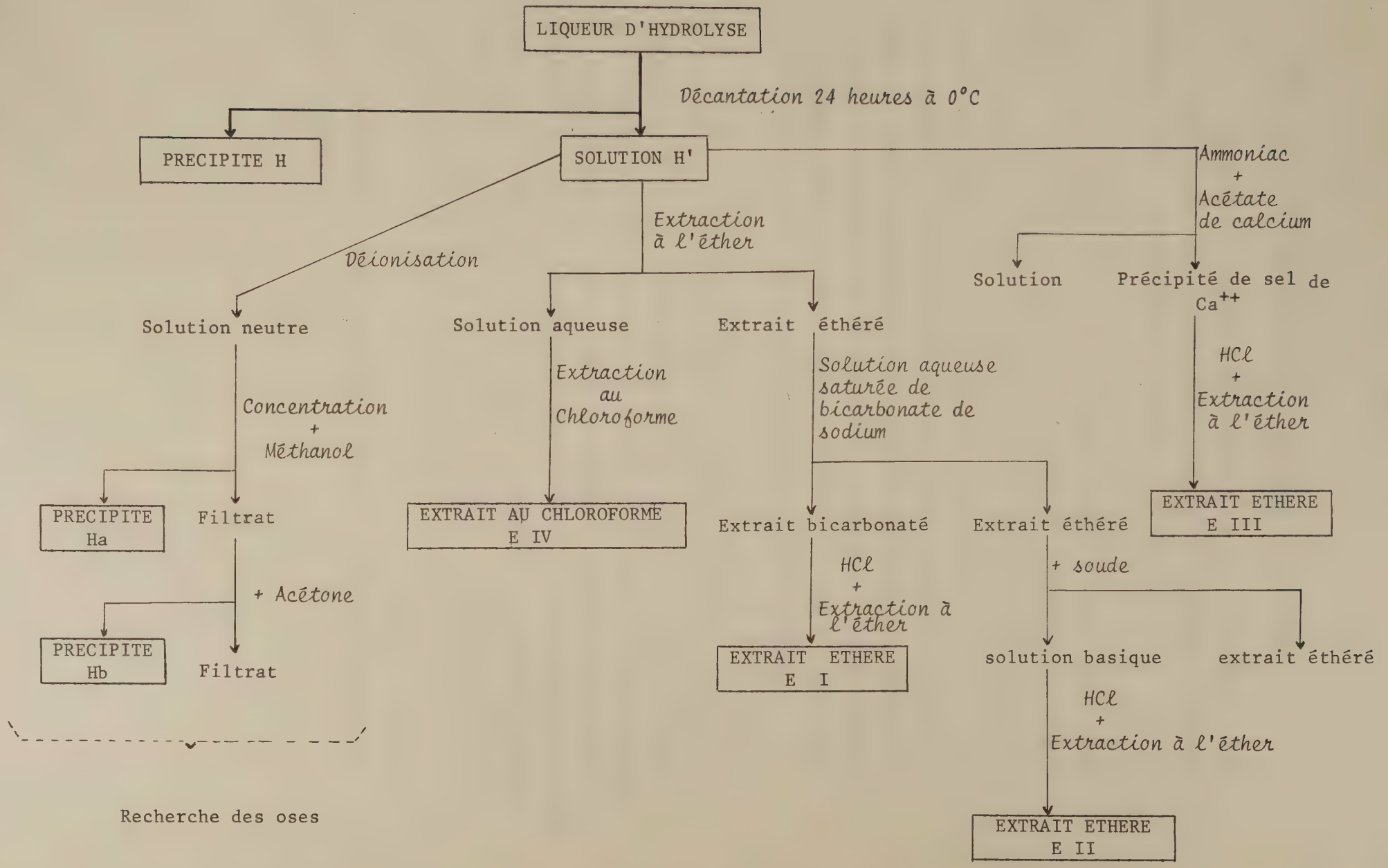
Après centrifugation, nous obtenons une solution orangée H', dont le pH est voisin de 0,8. Elle est soumise à analyse afin de mettre en évidence des hydrates de carbone et des dérivés nitrés de la lignine.

La première étape étant la recherche des oses, nous avons choisi la méthode d'échanges d'ions sur colonnes pour obtenir une solution neutre. La résine utilisée est l'AMBERLITE IRA 93. L'éluat recueilli est concentré jusqu'à 50 ml environ. Ensuite par addition de méthanol, une fraction Ha insoluble est précipitée, tandis que la fraction soluble, récupérée après filtration, est concentrée, puis additionnée d'acétone : un précipité Hb est alors obtenu. Ha et Hb sont séchés à l'étuve à 40°C, avant d'être soumis à l'étude chromatographique sur papier pour la recherche et le dosage des oses.

Pour la séparation des dérivés de la lignine contenus dans H', on utilise la méthode d'extraction par différents solvants. Les extraits obtenus, sont séchés sur du sulfate de sodium anhydre, puis évaporés sous vide. Les très faibles quantités de substances recueillies ne nous permettent pas d'en calculer le rendement.

Le schéma V.1 résume les différentes phases de l'analyse de H.

SCHEMA V.1


LIQUEUR D'HYDROLYSE
Décantation 24 heures à 0°C
PRECIPITE H
SOLUTION H'
Ammoniac + Acétate de calcium
Extraction à l'éther
Déionisation
Solution
Précipité de sel de Ca++
Solution neutre
Solution aqueuse
Extrait éthéré
HCl + Extraction à l'éther
Solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium
Extraction au Chloroforme
Concentration + Méthanol
EXTRAIT ETHERE E III
PRECIPITE Ha
Filtrat
EXTRAIT AU CHLOROFORME E IV
Extrait bicarbonaté
Extrait éthéré
HCl + Extraction à l'éther
+ soude
+ Acétone
EXTRAIT ETHERE E I
solution basique
extrait éthéré
PRECIPITE Hb
Filtrat
HCl + Extraction à l'éther
EXTRAIT ETHERE E II
Recherche des oses

3 - Analyse de la liqueur résiduaire d'extraction alcaline -

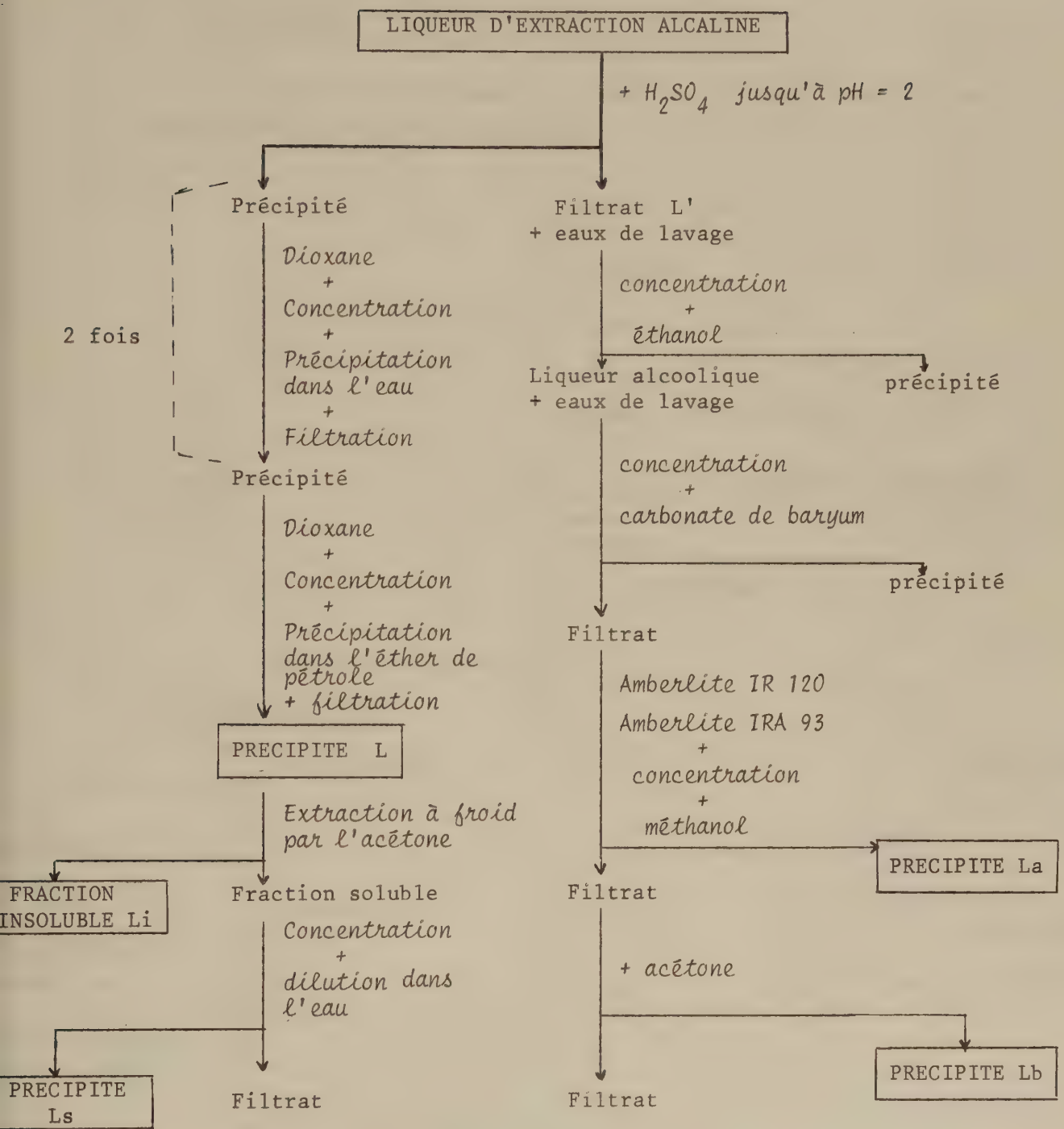
La solution provenant du traitement C est acidifiée jusqu'à pH = 2 par l'acide sulfurique. Après décantation du précipité pendant 24 heures à 0°C, le mélange est filtré.

Le précipité est lavé à l'eau, séché à l'étuve à 40°C, puis purifié en répétant trois fois le cycle suivant : dissolution dans le dioxane, concentration, précipitation dans un grand volume d'eau (rapport eau/dioxane : 4/1) et enfin filtration. Cependant, lors de la dernière précipitation, l'eau est remplacée par l'éther de pétrole (rapport éther/dioxane : 4/1). Nous obtenons ainsi une poudre brune que nous appelons L. Après une extraction à froid de cette substance par l'acétone, on récupère par filtration, une fraction insoluble Li qui est ensuite lavée, puis séchée à l'étuve. Quant au filtrat, il est concentré sous vide, et une fraction Ls est précipitée par dilution aqueuse.

Le filtrat L', résultant de l'acidification, est concentré jusqu'à un volume de 100 ml, que nous traitons par l'éthanol. La partie soluble dans l'alcool est concentrée et les ions sulfates qu'elle contient sont éliminés par précipitation de sulfate de baryum ; le filtrat obtenu est libéré de ses ions par passage sur résines échangeuses de cations AMBERLITE IR 120, puis d'anions AMBERLITE IRA 93. Il est ensuite concentré jusqu'à un volume de 50 ml. L'addition de méthanol et d'acétone conduit respectivement à des fractions insolubles La et Lb, comme dans le cas de la liqueur d'hydrolyse. Elles sont soumises alors à l'analyse chromatographique pour rechercher et doser les oses.

Les différentes étapes de l'analyse de L sont représentées dans le schéma V.2.

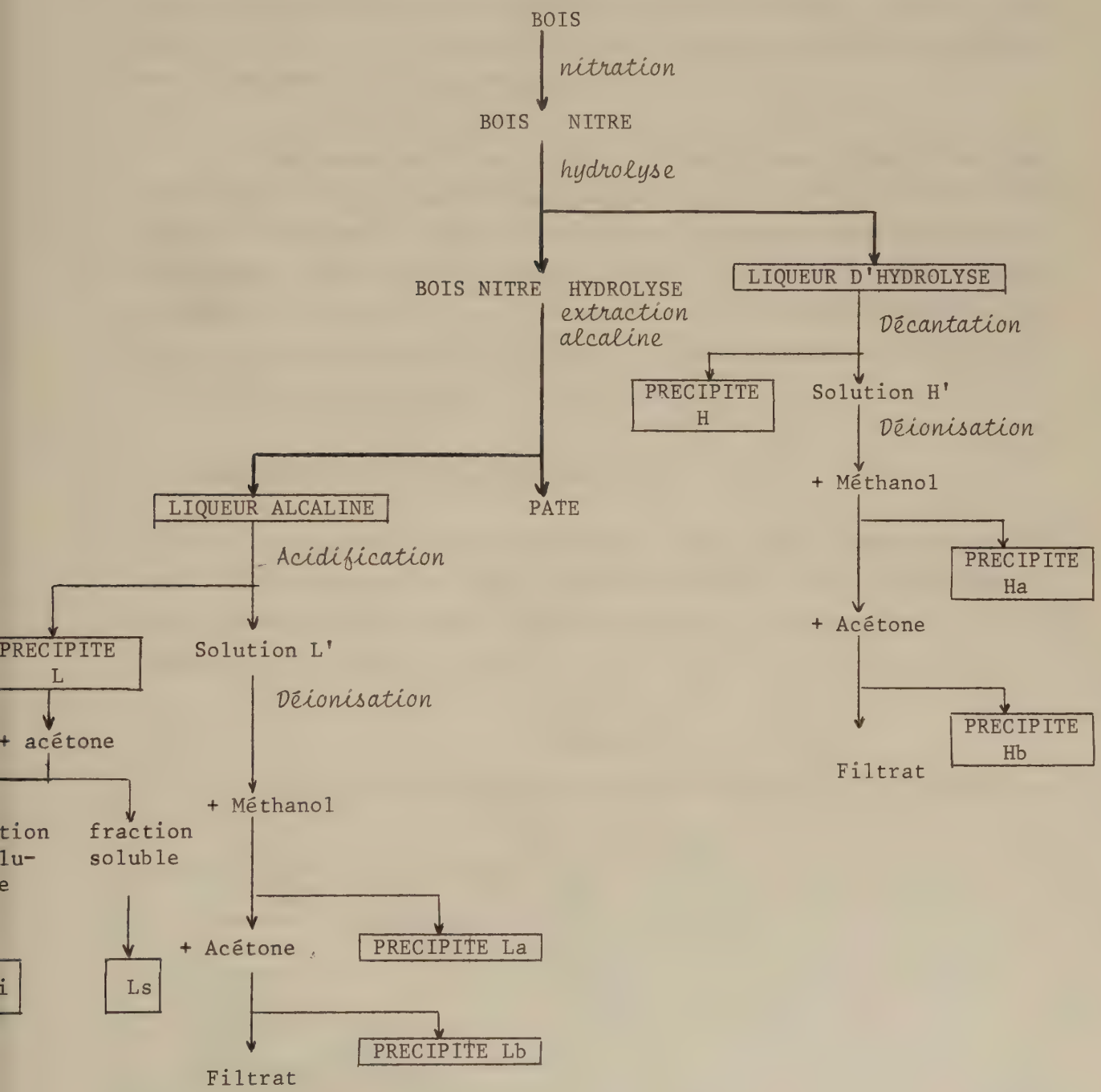
## SCHEMA V.2


LIQUEUR D'EXTRACTION ALCALINE
+ $H_2SO_4$ jusqu'à pH = 2
Précipité
Filtrat L'
+ eaux de lavage
Dioxane
+
Concentration
+
Précipitation dans l'eau
+
Filtration
2 fois
concentration
+
éthanol
Liqueur alcoolique
+ eaux de lavage
précipité
Précipité
concentration
+
carbonate de baryum
précipité
Dioxane
+
Concentration
+
Précipitation dans l'éther de pétrole
+ filtration
Filtrat
Amberlite IR 120
Amberlite IRA 93
+
concentration
+
méthanol
PRECIPITE L
PRECIPITE La
Extraction à froid par l'acétone
FRACTION INSOLUBLE Li
Fraction soluble
Filtrat
Concentration
+
dilution dans l'eau
+ acétone
PRECIPITE Ls
Filtrat
Filtrat
PRECIPITE Lb

## II - RECHERCHE GENERALE DES OSES PRESENTS DANS LES LIQUEURS RESIDUAIRES -

### 1 - Introduction -

Nous rappelons dans le schéma V.3, l'origine des différents extraits étudiés dans ce paragraphe.



La recherche des hydrates de carbone nécessite une hydrolyse plus ou moins poussée des extraits à analyser. Différents essais ont été effectués pour déterminer les meilleures conditions opératoires. La méthode,qui a été retenue, est dérivée de la norme TAPPI T 13 m 54 : la fraction étudiée est mise en contact pendant 4 heures, à température ambiante, avec l'acide sulfurique à 72 % en poids, puis portée à ébullition sous reflux pendant 8 heures après dilution de l'acide à 3 %. Après filtration, la liqueur est neutralisée par passage sur résines échangeuses d'anions, puis concentrée sous vide ; on procède alors à son étude chromatographique suivant la méthode décrite au chapitre II.

Nous avons dosé les hydrates de carbone sous forme d'oses simples : galactose, glucose, mannose, arabinose, xylose. En ce qui concerne les acides uroniques, nous avons recherché les acides galacturonique et glucuronique ; mais faute de témoin, nous n'avons pu rechercher l'acide mono-O-méthyl-4-glucuronique, bien qu'il soit certainement présent. (Observation d'un spot non identifié sur le chromatogramme, qui correspondrait d'après la littérature à cette substance).

2 - Recherche des oses sur le précipité H -

Une chromatographie directe sur cette poudre jaune montre l'absence d'oses simples. Par contre, une hydrolyse par l'acide sulfurique permet de mettre en évidence certains hydrates de carbone. Le tableau V.2 résume les résultats des dosages.

TABLEAU V.1

ANALYSE QUANTITATIVE DES OSES DANS LE PRECIPITE H PROVENANT DE L'HYDROLYSE

| Oses | Pourcentage d'oses dans H | Pourcentage relatif |
|---|---|---|
| Galactose | TRACES | 1,7 |
| Glucose | 0,18 | 31,6 |
| Mannose | 0,13 | 22,8 |
| Arabinose | 0,10 | 15,8 |
| Xylose | 0,16 | 28,1 |
| Acide galacturonique | - | - |
| Total des oses | 0,57 | 100,0 |
| Perte en poids % | 34,8 | |

Ce tableau montre qu'il y a très peu d'oses dans le précipité H. Ce résultat était prévisible car le traitement B s'effectue à un pH assez bas, ce qui élimine les oses par hydrolyse : on devrait les retrouver plutôt dans le filtrat H'.

Une très grande différence existe entre la quantité d'oses présents (0,57 % par rapport à H) et la perte en poids résultant de l'hydrolyse acide (34,8 % par rapport à H) ; ces substances non osidiques n'ont pu être identifiées. Il faut cependant noter que l'acide nitrique formé peut provoquer l'oxydation simultanée de la fonction aldéhydique et de la fonction alcool primaire des oses avec formation d'acides aldoniques ; ces acides sont susceptibles de se cycliser en donnant des $\gamma$- lactones, que nous n'avons pas recherchées. D'autre part, des fractions de nitrolignines à bas poids moléculaires, peuvent être dissoutes lors de l'hydrolyse et ne pas être identifiées par chromatographie.

3 - Recherche des oses sur la solution H' -

En l'absence d'hydrolyse, nous ne trouvons que des traces de mannose et de xylose dans les précipités Ha et Hb. Par contre, une hydrolyse avec l'acide sulfurique à 72 % permet de mettre en évidence des oses en quantité suffisante pour être dosables. Les principaux résultats sont reportés dans le tableau V.2.

TABLEAU V.2.

ANALYSE QUANTITATIVE DES OSES DANS LE FILTRAT H'

| Oses | Ha | | Hb | |
|---|---|---|---|---|
| | Pourcentage d'oses dans Ha | Pourcentage relatif | Pourcentage d'oses dans Hb | Pourcentage relatif |
| Galactose | 2,61 | 9,8 | 1,15 | 5,8 |
| Glucose | 2,80 | 10,5 | 2,16 | 11,3 |
| Mannose | 18,00 | 63,6 | 12,03 | 62,7 |
| Arabinose | - | - | 1,78 | 9,3 |
| Xylose | 4,3 | 16,1 | 2,08 | 10,9 |
| Total des oses | 27,71 | 100,0 | 19,20 | 100,0 |
| Acide galacturonique | 45,66 | | - | |
| Total | 73,37 | | 19,20 | |
| Perte en poids % | 93,8 | | 98,2 | |

Dans la fraction Hb, nous notons la présence de cellobiose. Un autre spot de Rf légèrement plus faible que celui du cellobiose est également présent sur les chromatogrammes : cette substance n'a pu être caractérisée, faute de témoin.

4 - Recherche des oses sur le précipité L -

L'hydrolyse des fractions Li (représentant 65 % du précipité L) et Ls conduit aux résultats reportés dans le tableau V.3.

TABLEAU V.3.

ANALYSE QUANTITATIVE DES OSES DANS LA LIGNINE L PROVENANT DE L'EXTRACTION ALCALINE

| | Pourcentage d'oses dans Li hydrolysé | Pourcentage d'oses dans L | Pourcentage relatif |
|---|---|---|---|
| Galactose | 0,33 | 0,22 | 3,7 |
| Glucose | 6,92 | 4,50 | 77,3 |
| Mannose | 1,20 | 0,78 | 13,4 |
| Arabinose | 0,24 | 0,15 | 2,7 |
| Xylose | 0,26 | 0,17 | 2,9 |
| Total des oses | 8,95 | 5,82 | 100,0 |
| Acide galacturonique | 9,85 | 6,44 | |
| Total | 18,80 | 12,26 | |
| Perte en poids % | 27,0 | | |

L'hydrolyse de Ls n'a pas permis de déceler la présence d'oses, ni celle d'acides uroniques. Ce résultat était prévisible, car les hémicelluloses sont insolubles dans l'acétone.

Dans la fraction Li, le glucose est prépondérant, puisqu'il représente plus de 77 % des oses présents. La perte en poids consécu-

tive à l'hydrolyse acide est assez importante (27 % par rapport à Li) et supérieure au total des oses dosés (18,8 % par rapport à Li). Les produits d'hydrolyse non osidiques n'ont pu être identifiés.

5 - Recherche des oses sur la solution L' -

Dans ce cas également, une hydrolyse préalable est effectuée sur les précipités La et Lb, pour la recherche des oses. Le tableau V.4 résume les principaux résultats.

TABLEAU V.4

ANALYSE QUANTITATIVE DES OSES DANS LE FILTRAT L'

| Oses | La | | Lb | |
|---|---|---|---|---|
| | Pourcentage d'oses dans La | Pourcentage relatif | Pourcentage d'oses dans Lb | Pourcentage relatif |
| Galactose | 3,84 | 13,7 | 3,45 | 4,6 |
| Glucose | 7,0 | 24,9 | 21,28 | 29,0 |
| Mannose | 11,43 | 40,8 | 41,00 | 55,7 |
| Arabinose | - | - | - | - |
| Xylose | 5,83 | 20,6 | 7,88 | 10,7 |
| Total des oses | 28,10 | 100 | 73,61 | 100 |
| Acides | traces | | - | |
| Perte en poids % | 67,0 | | 92,0 | |

6 - Conclusions -

Nous avons déterminé,par rapport au bois, les pourcentages d'oses contenus dans chacune des substances étudiées. Les résultats sont résumés dans le tableau V.5.

TABLEAU V.5.

POURCENTAGE DES OSES PAR RAPPORT AU BOIS

| | HYDROLYSE | | EXTRACTION ALCALINE | |
|---|---|---|---|---|
| | | Pourcentage d'oses par rapport au bois | | Pourcentage d'oses par rapport au bois |
| | H | 0,01 | L | 1,38 |
| | Ha | 2,55 | La | 0,04 |
| | Hb | 5,12 | Lb | 0,06 |
| Pourcentage total des oses par rapport au bois | | 7,68 | | 1,48 |
| Extrait sec des liqueurs résiduaires %/bois | | 11,8 | | 32,0 |

La majeure partie (84 %) des oses extraits se retrouvent dans les eaux résiduaires du traitement B (hydrolyse à l'eau). Lors de ce traitement, environ 65 % des substances extraites sont des hydrates de carbone, principalement contenus dans la solution H'. Le précipité H, insoluble à froid, représentant 1,4 % du bois, renferme très peu d'oses; ce résultat semble assez logique, ceux-ci étant solubles dans l'eau. La présence d'une quantité non négligeable de fractions osidiques dans le précipité de lignine L, ainsi que la nécessité d'utiliser une hydrolyse acide très poussée pour les séparer, font penser à une liaison chimique de la lignine avec des restes de chaînes hydrocarbonées.

Le pourcentage global des oses trouvés dans les différentes eaux résiduaires représente 9,16 % du bois initial ; leur répartition suivant leur nature et leur mode d'extraction est donnée dans le tableau V.6.

TABLEAU V.6

REPARTITION DES OSES DANS LES DIFFERENTS EXTRAITS ETUDIES

| Oses | | Galactose | Glucose | Mannose | Arabinose | Xylose | Acide galacturonique | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pourcentage par rapport au bois | | 0,40 | 1,22 | 3,94 | 0,49 | 0,74 | 2,36 | 9,15 |
| HYDROLYSE % relatifs des oses par rapport au total général | H | traces | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | - | |
| | Ha | 0,94 | 1,08 | 6,56 | - | 1,70 | 17,8 | |
| | Hb | 2,96 | 6,32 | 34,89 | 5,19 | 6,09 | - | |
| | total | 3,90 | 7,43 | 41,47 | 5,21 | 7,82 | 17,8 | 83,63 |
| EXTRACTION ALCALINE % relatifs des oses par rapport au total général | L | 0,3 | 5,56 | 0,96 | 0,19 | 0,21 | 8,0 | |
| | La | 0,06 | 0,11 | 0,18 | - | 0,10 | traces | |
| | Lb | 0,04 | 0,20 | 0,39 | - | 0,07 | - | |
| | total | 0,40 | 5,87 | 1,53 | 0,19 | 0,38 | 8,0 | 16,37 |
| Total général des oses en pourcentage relatif | | 4,3 | 13,3 | 43,0 | 5,4 | 8,2 | 25,8 | 100 |

L'examen des résultats entraîne quelques remarques :

- La quantité d'hexosanes extraits est quatre fois supérieure à celle des pentosanes : ceci est assez représentatif des hémicelluloses de sapin, qui sont essentiellement constituées de mannanes et plus précisément de glucomannanes et de galactoglucomannanes.

- dans les eaux résiduaires de l'hydrolyse, l'acide galacturonique se trouve en quantité plus importante (17,8 %) que ne le prévoit la structure des polyuronides. Vraisemblablement, une grande partie de cet acide provient de l'hydrolyse de pectines, présentes dans la lamelle moyenne.

- dans les eaux résiduaires de l'extraction alcaline, on retrouve bien la prépondérance des mannanes sur les pentosanes, avec un rapport

TABLEAU V.6

REPARTITION DES OSES DANS LES DIFFERENTS EXTRAITS ETUDIES

| Oses | | Galactose | Glucose | Mannose | Arabinose | Xylose | Acide galacturonique | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pourcentage par rapport au bois | | 0,40 | 1,22 | 3,94 | 0,49 | 0,74 | 2,36 | 9,15 |
| HYDROLYSE % relatifs des oses par rapport au total général | H | traces | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | - | |
| | Ha | 0,94 | 1,08 | 6,56 | - | 1,70 | 17,8 | |
| | Hb | 2,96 | 6,32 | 34,89 | 5,19 | 6,09 | - | |
| | total | 3,90 | 7,43 | 41,47 | 5,21 | 7,82 | 17,8 | 83,63 |
| EXTRACTION ALCALINE % relatifs des oses par rapport au total général | L | 0,3 | 5,56 | 0,96 | 0,19 | 0,21 | 8,0 | |
| | La | 0,06 | 0,11 | 0,18 | - | 0,10 | traces | |
| | Lb | 0,04 | 0,20 | 0,39 | - | 0,07 | - | |
| | total | 0,40 | 5,87 | 1,53 | 0,19 | 0,38 | 8,0 | 16,37 |
| Total général des oses en pourcentage relatif | | 4,3 | 13,3 | 43,0 | 5,4 | 8,2 | 25,8 | 100 |

L'examen des résultats entraîne quelques remarques :

- La quantité d'hexosanes extraits est quatre fois supérieure à celle des pentosanes : ceci est assez représentatif des hémicelluloses de sapin, qui sont essentiellement constituées de mannanes et plus précisément de glucomannanes et de galactoglucomannanes.

- dans les eaux résiduaires de l'hydrolyse, l'acide galacturonique se trouve en quantité plus importante (17,8 %) que ne le prévoit la structure des polyuronides. Vraisemblablement, une grande partie de cet acide provient de l'hydrolyse de pectines, présentes dans la lamelle moyenne.

- dans les eaux résiduaires de l'extraction alcaline, on retrouve bien la prépondérance des mannanes sur les pentosanes, avec un rapport

$$\frac{\text{Mannose}}{\text{Arabinose + xylose}} \neq 3$$

Mais dans ce cas, le pourcentage de glucose est très élevé (5,87 %) : il n'est pas possible qu'il provienne uniquement de l'hydrolyse des mannanes ; ces restes de glucose sont probablement formés à partir de la cellulose, par dissolution des chaînes courtes dans la soude lors du traitement C.

Nous avons vu que les liqueurs résiduaires, après un traitement approprié, pouvaient conduire à des engrais. La présence importante d'oses simples dans la liqueur d'hydrolyse (65 % des matières dissoutes) permet d'envisager une autre possibilité d'utilisation, tout en diminuant la pollution. Riche en hexoses, cette solution peut donner, d'une part de l'alcool éthylique, d'autre part des levures. Après réajustement du pH, on peut ensemencer la liqueur avec des levures sélectionnées, genre *Torula utilis* : on diminue ainsi la D.B.O. de la solution, et par suite la pollution des cours d'eau. Dans ce cas, seule la liqueur résiduaire provenant del'extraction alcaline, serait utilisée pour la production d'engrais.

## III - PRODUITS D'EXTRACTION DE LA SOLUTION H' -

### 1 - Résultats -

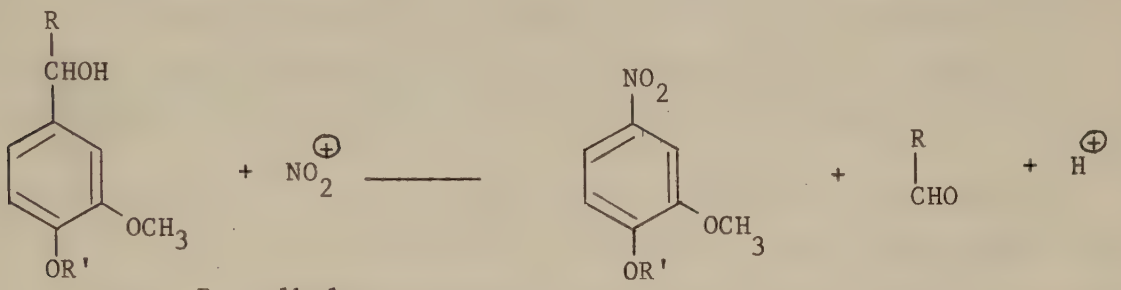
L'extrait éthéré E III conduit à des cristaux blancs dont le point de fusion est de 101°C. Son spectre infra-rouge est identique à celui de l'acide oxalique (point de fusion = 101°C). L'extrait éthéré E I permet d'isoler des cristaux jaunes fondant vers 120°C. Son spectre infra-rouge est identique à celui du dinitro-4,6 gaïacol (point de fusion = 123°C).

Il n'a pas été possible d'obtenir des substances très pures à partir des extraits E II et E IV et par suite,d'en faire une identification certaine. Le spectre infra-rouge du produit obtenu à partir de l'extrait E II laisse supposer la présence d'un dérivé nitré, vraisemblablement le nitro-4 gaïacol.

2 - Conclusions -

L'action du dioxyde d'azote sur le bois entraîne une oxydation de la lignine, conduisant à la formation d'acide oxalique. Ce résultat a été signalé par différents auteurs, lors de l'attaque du bois par un mélange acide nitrique - acide acétique (1) ou de la lignine par l'acide nitreux (14).

La substitution électrophile résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupement - $NO_2$, peut entraîner le déplacement de la chaîne propyle latérale et conduire à la formation de dinitro-4,6 gaïacol. Ce déplacement peut s'effectuer suivant le schéma ci-dessous (15)




avec R = alkyle

R'= H ou $-OCH_3$

Cette réaction est très facile quand la chaîne latérale contient un groupe carbinol adjacent au cycle (16).

IV - ETUDE DES LIGNINES EXTRAITES DES LIQUEURS RESIDUAIRES -

1 - Etude comparative de H et L -

a - Obtention des lignines -

Il est possible à partir des liqueurs résiduaires provenant des traitements B et C, d'obtenir deux substances que l'on peut facilement séparer de leurs solutions. Il semble intéressant d'analyser ces deux substances dérivées du bois, car leur extraction s'effectue dans des conditions bien différentes.

La première, H, est recueillie au cours de l'hydrolyse par simple refroidissement de la solution aqueuse. C'est une poudre jaune,

obtenue avec un rendement de 1,6 % par rapport au bois, contenant très peu de polysaccharides (0,6 %).

La deuxième L, est obtenue par acidification de la solution sodique. Représentant 11,3 % du bois en poids, cette poudre brune renferme 12,2 % d'oses, essentiellement du glucose et de l'acide galacturonique. Notre analyse portera sur le précipité récupéré après l'hydrolyse de L par l'acide sulfurique.

b - Spectres infra-rouge -

Représentés sur les courbes V.1 et V.2, les spectres infra-rouge de ces substances présentent l'allure générale des spectres de nitrolignines. Nous pouvons noter les bandes principales suivantes :

3100 à 3500 $cm^{-1}$ : une large bande avec un maximum vers 3400 $cm^{-1}$. Elle correspond à l'absorption des groupements - OH fortement associés par des liaisons inter - ou intra-moléculaires.

2940 $cm^{-1}$ : une bande de vibration des liaisons C - H

1720 - 1730 $cm^{-1}$ : une bande intense due aux vibrations de valence du groupement C = O

1590 - 1600 $cm^{-1}$ : une bande caractéristique des vibrations du noyau aromatique.

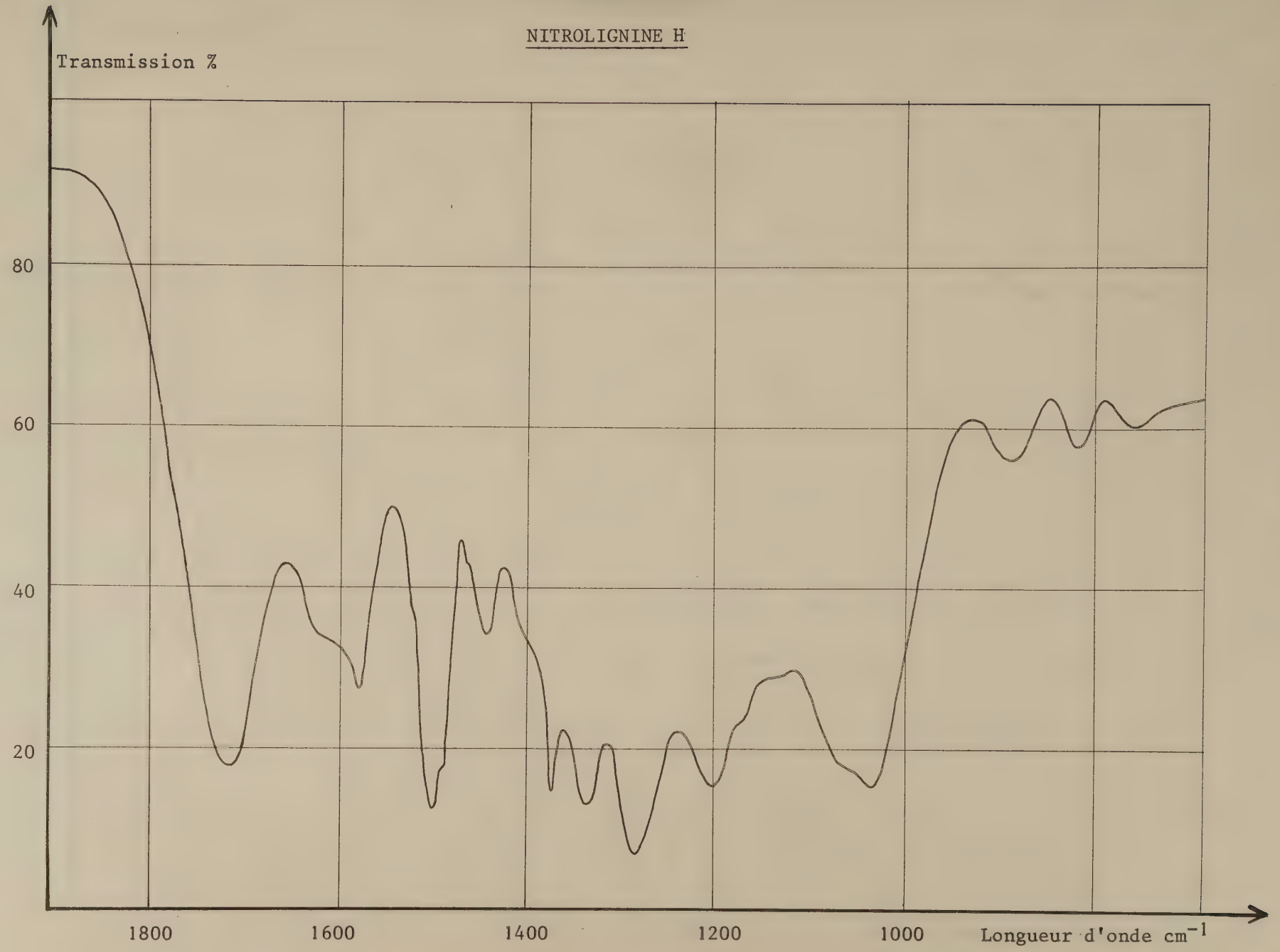
1500 - 1520 $cm^{-1}$ : une bande large correspondant aux groupements - $NO_2$, qui masque la bande à 1505 $cm^{-1}$ due au noyau aromatique.

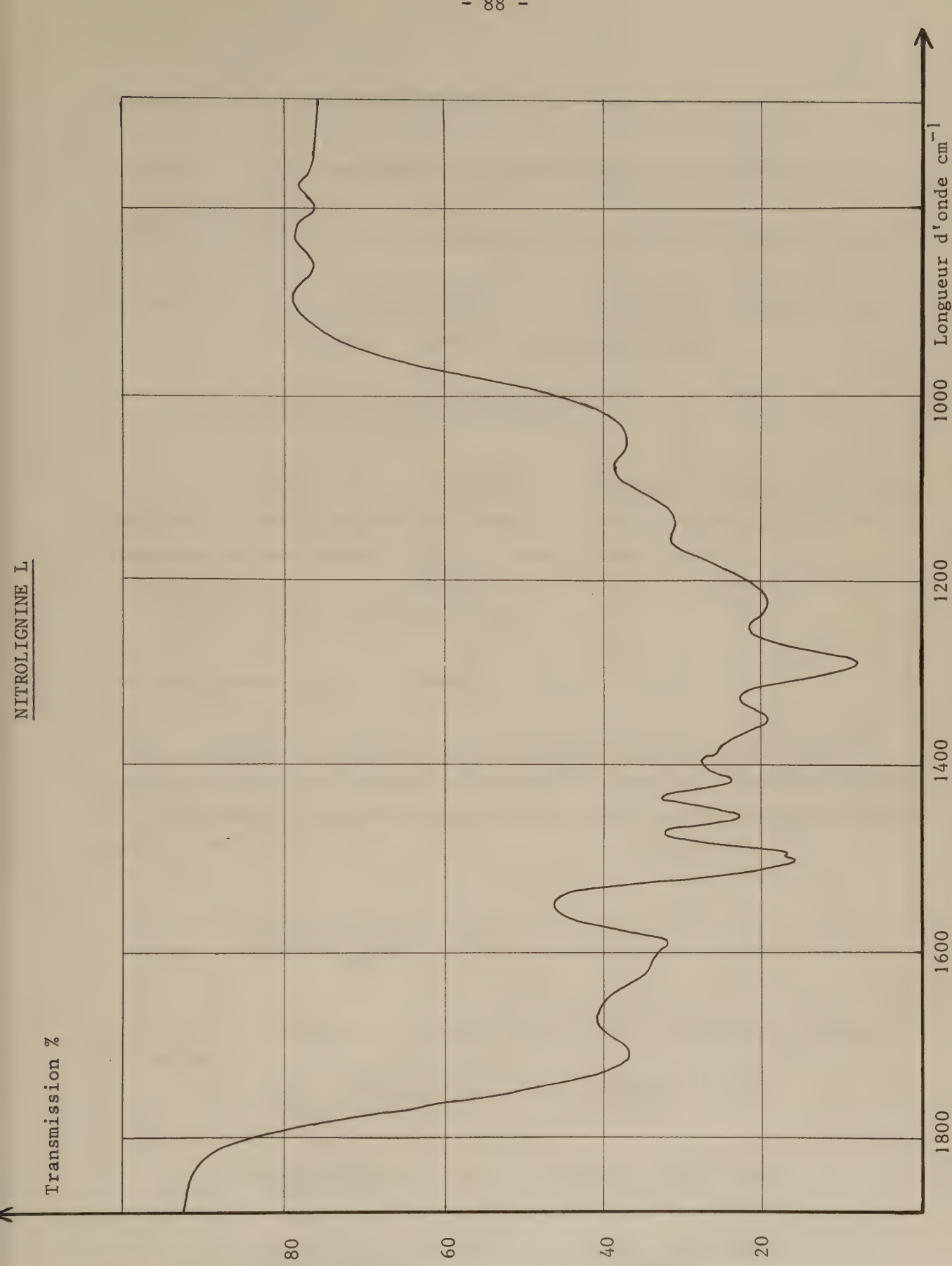
1460 $cm^{-1}$ : une bande due aux vibrations des C - H aliphatiques.

1420 $cm^{-1}$ : (dans L seulement) : une bande correspondant aux CH des - $OCH_3$

COURBE V.1

NITROLIGNINE H




NITROLIGNINE L
Transmission %
80
60
40
20
1800
1600
1400
1200
1000
Longueur d'onde cm$^{-1}$

1380 $cm^{-1}$ : (épaulement dans L) une bande non identifiée.

1330 $cm^{-1}$ : une bande correspondant aux groupements - $NO_2$ .

1000 à 1270 $cm^{-1}$ : plusieurs bandes correspondant aux liaisons éthers.

860 $cm^{-1}$ : une bande faible due à la présence de noyaux aromatiques trisubstitués, type gaïacyle.

c - Calcul de la formule brute -

Soit Cx Hy Oz Nv la formule brute d'une nitrolignine. On peut exprimer le taux de méthoxyles comme un facteur indépendant. Si n est le nombre de groupements $-OCH_3$, la formule brute devient :

$$Cx-n\ Hy-3n\ Oz-n\ Nv\ (OCH_3)n$$

que nous notons $C'\ H'\ O'\ N'(OCH_3)n$

Soit C %, H %, O %, N % et $OCH_3$ % les valeurs expérimentales analytiques des pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de méthoxyle . Le nombre relatif de ces atomes et de $-OCH_3$ est donné par :

$$\frac{C\ \%}{12}, \frac{H\ \%}{1}, \frac{O\ \%}{16}, \frac{N\ \%}{14}, \frac{OCH_3\ \%}{31},$$

En rapportant les nombres relatifs à un groupement méthoxyle, on obtient :

$$C' = \frac{C\ \% / 12}{OCH_3\ \% / 31} - 1 = \frac{2{,}583.C\ \% - OCH_3\ \%}{OCH_3\ \%}$$

$$H' = \frac{H\ \% / 1}{OCH_3\ \% / 31} - 3 = \frac{31.H\ \% - 3.OCH_3\ \%}{OCH_3\ \%}$$

$$O' = \frac{O\ \% / 16}{OCH_3\ \% / 31} - 1 = \frac{1{,}937.O\ \% - OCH3\ \%}{OCH_3\ \%}$$

$$N' = \frac{N\ \% / 14}{OCH_3\ \% / 31} = \frac{2{,}214 - N\ \%}{OCH_3\ \%}$$

d - Résultats des analyses -

Les valeurs moyennes des principaux résultats obtenus sont représentées dans le tableau V.7

TABLEAU V.7

ANALYSE DES NITROLIGNINES

| | H | L |
|---|---|---|
| $-OCH_3$ % | 6,28 | 10,20 |
| N % | 4,28 | 3,30 |
| C % | 42,95 | 49,86 |
| H % | 4,70 | 5,36 |
| O % | 48,07 | 41,24 |
| Indice d'acidité | 125 | 127 |
| Formule brute | $C_{33}H_{40}O_{27}N_3(OCH_3)_2$ | $C_{49}H_{56}O_{29}N_3(OCH_3)_4$ |
| Masse moléculaire (calculée) | 972 | 1274 |
| Groupements fonctionnels | 3 -OH ou -COOH<br>2 $-OCH_3$<br>3 $-NO_2$ | 4 -OH ou -COOH<br>4 $-OCH_3$<br>3 $-NO_2$ |

L'examen des résultats montre que la nitrolignine H, provenant du traitement B, a fixé plus d'azote et a subi une plus forte déméthylation que la nitrolignine L. Nous examinerons plus en détail ces deux aspects importants dans la nitration des lignines.

La lignine H soluble en milieu aqueux doit correspondre aux fractions de lignine à bas poids moléculaire et à caractère acide, ce qui est en partie vérifié par l'analyse : pourcentage de méthoxyles faible, teneur élevée en oxygène (malgré un indice d'acidité peu différent de celui de L) faible masse moléculaire.

e - Addition d'azote -

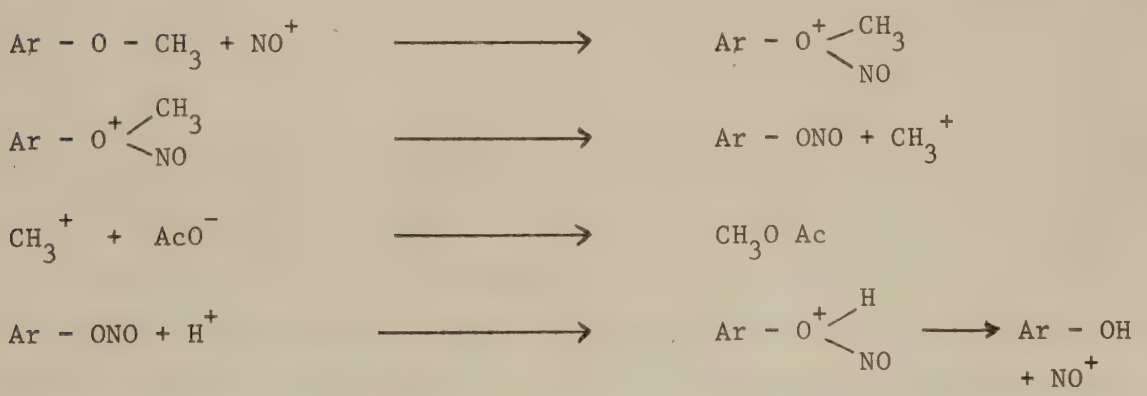
La présence de bandes caractéristiques des groupements $-NO_2$ dans les spectres infra-rouge ainsi que la détermination du taux d'azote confirment la formation de composés nitrés pendant l'attaque de la lignine par le dioxyde d'azote. Le test utilisant le phénol et l'acide sulfurique (17) ne met pas en évidence des groupes nitroso. Il semble bien que l'azote soit fixé essentiellement sous la forme de groupes nitro.

f - Déméthylation -

Le taux de méthoxyles est beaucoup plus faible dans les nitrolignines que dans les lignines extraites par les procédés classiques (taux de méthoxyles d'une lignine dioxane de sapin : 15,4 %). Il est bien connu que la déméthylation est une réaction importante, intervenant dans la nitration de la lignine. De nombreux chercheurs ont étudié le mécanisme de cette déalkylation.

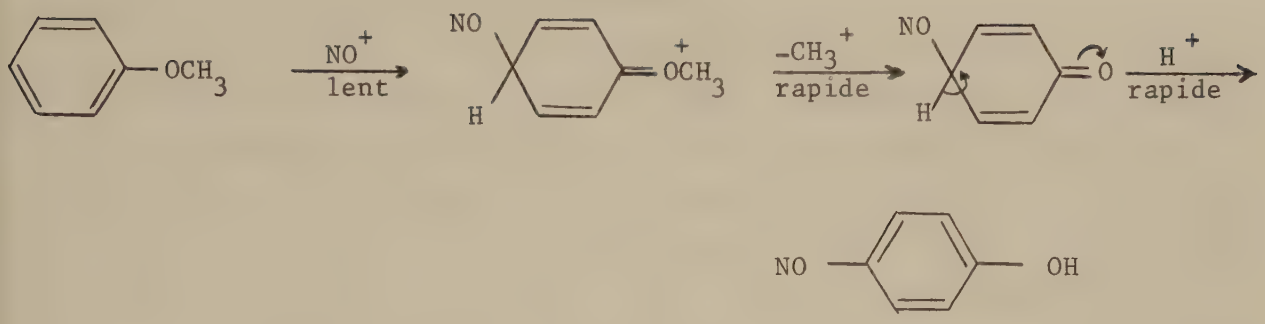
BUNTON (18), opérant en milieu acétique, suggère le mécanisme suivant : addition de l'ion nitrosonium sur l'atome d'oxygène de l'éther phénolique, suivie d'une perte d'un groupement alkyl sous forme d'ion carbonium. Le nitrite d'aryle subit ensuite une rapide acidolyse pour donner du phénol. Le schéma V.3. résume la suite des réactions.

SCHEMA V.3.



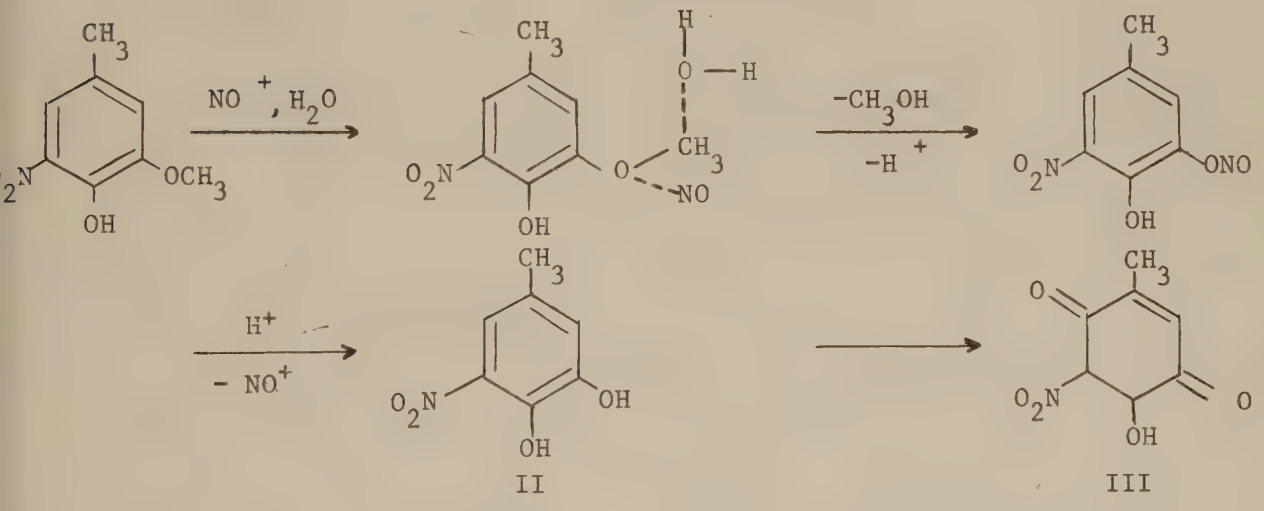

BUNNETT et COOK proposent un deuxième mécanisme représenté sur le Schéma V.4., qui implique une étape lente de nitrosation, conduisant à un ion oxonium presque quinonique et ensuite une perte d'un cation méthyle.

S C H E M A V.4.




Plus récemment, SOBOLEV (19) étudie la nitration d'un composé modèle, le méthyl-4 gaïacol. Il pense que le méthyl-5 nitro-3 pyrocatéchol (II) est formé à partir du méthyl-4 nitro-6 gaïacol (I) ainsi que le montre le schéma V.5.

S C H E M A V.5.




Le mécanisme implique l'attaque de l'ion nitrosonium sur l'atome d'oxygène de l'éther phénolique et d'une mole d'eau sur l'atome de carbone, suivie de la perte d'un proton et d'une mole de méthanol, et finalement, l'élimination de l'ion nitrosonium et l'addition d'un proton pour donner II. Ce composé peut subir une oxydation supplémentaire et donner l'hydroxy-2 méthyl-5 nitro-3 benzoquinone - 1,4 (III). SOBOLEV conclut que la formation d'un ion carbonium méthyle "libre" dans une réaction SN1, comme le propose BUNTON, est improbable, puisqu'il ne trouve pas d'acétate de méthyle, quand la réaction est effectuée dans l'acide acétique anhydre. Ce mécanisme proposé par SOBOLEV, semble le plus probable puisqu'il a réellement isolé le composé déméthylé II à partir de I.

2 - Hydrolyse alcaline de la nitrolignine L -

a - Méthode expérimentale -

Environ 5 g de nitrolignine sont mis en contact avec 100 ml de soude normale pendant 24 heures à 80°C. Le mélange est alors filtré et le filtrat est acidifié avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 3 : un précipité brun apparaît. Le mélange est porté à ébullition, filtré et le résidu est lavé à l'eau chaude. Le filtrat et les eaux de lavage sont concentrés ; on procède alors à une extraction au chloroforme, puis à l'éther.

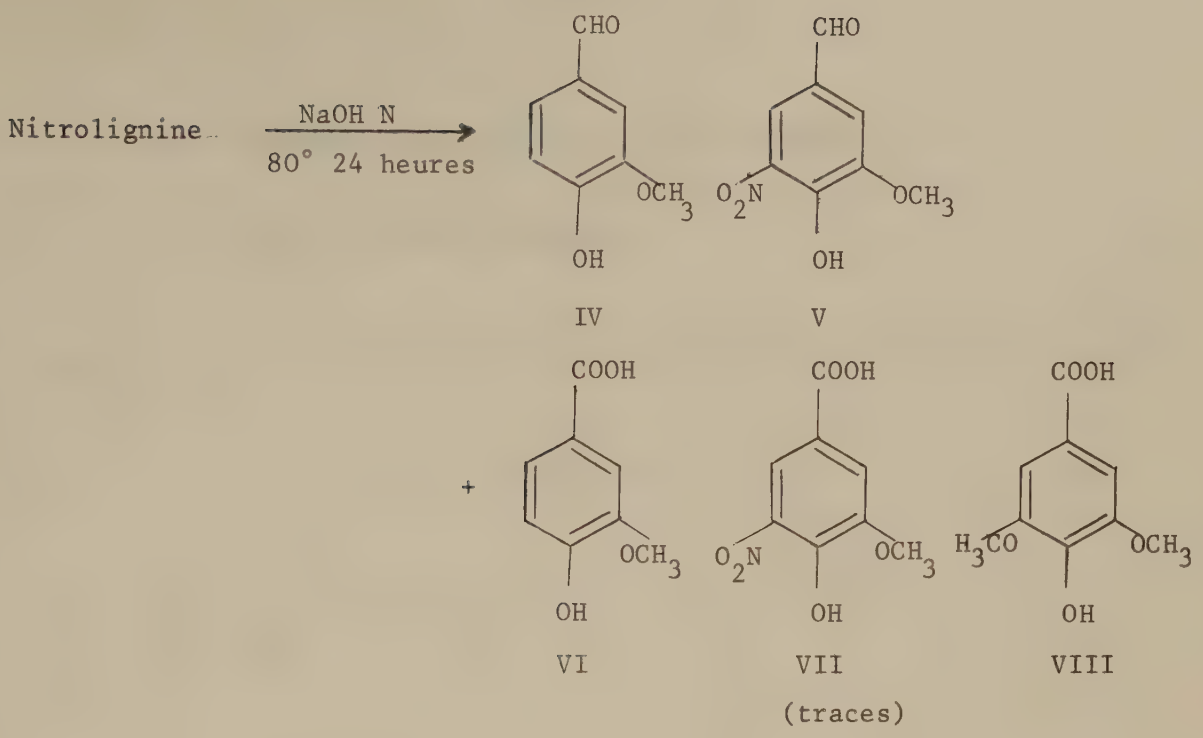
Les extraits sont séchés sur du sulfate de sodium sec, puis concentrés et soumis à la chromatographie sur couches minces dans les conditions suivantes :

- support : Kieselgel G
- éluant
  - extrait au chloroforme : Benzène - Méthanol (6 - 1)
  - extrait à l'éther : Ether de butyle saturé d'eau - acide acétique (10 - 1)

b - Résultats -

Les substances caractérisées par chromatographie sont résumées dans le tableau ci-dessous :

| Extrait au chloroforme | | Extrait à l'éther | |
|---|---|---|---|
| Vanilline | IV | acide vanillique | VI |
| Nitro-5 vanilline | V | acide nitro-5 vanillique (traces) | VII |
| - | | acide syringique | VIII |




c - Conclusions -

L'obtention de nitro-5 vanilline et d'acide nitro-5 vanillique n'est pas surprenante par suite de la présence de groupements hydroxyles, qui orientent la substitution en ortho de ces groupements pendant la nitration.

Nous ne trouvons pas d'aldéhyde syringique mais, par contre, l'acide correspondant est présent. Ce résultat est assez étonnant puisque les lignines de conifères sont essentiellement composées de motifs ayant la structure du radical gaïacyle (90 - 95 %) et du radical para-hydroxyphényle (5 - 10 %).

3 - Etude sommaire de Ls hydrolysé -

Cette fraction Ls, représentant la partie soluble dans l'acétone du précipité L obtenu par acidification de la liqueur résiduaire de l'extraction alcaline, semble être la fraction la plus caractéristique et a été étudiée plus en détail. Les traces d'oses qu'elle renferme sont facilement éliminées par une hydrolyse à l'acide sulfurique. Nous obtenons alors une poudre marron que nous désignons par le terme de "nitrolignine".

a - Analyses effectuées sur la nitrolignine -

- Résultats expérimentaux -

Le tableau V.8 représente une moyenne des principaux résultats obtenus.

TABLEAU V.8

| | | | |
|---|---|---|---|
| $-OCH_3$ | % | = | 8,64 |
| N | % | = | 3,89 |
| C | % | = | 51,55 |
| H | % | = | 5,43 |
| O | % | = | 39,12 |
| I acidité | | = | 115 |
| I saponification | | = | 277 |

- Evaluation de la masse moléculaire - Formule brute -

La masse molaire calculée par atome d'azote fixé est $m_1 = 360$

La masse molaire correspondant à chaque groupement $-OCH_3$ est $m_2 = 359$

Les masses molaires correspondant à chaque fonction neutralisée dans les dosages conductimétriques sont :

$$m_3 = 348 \quad \text{et} \quad m_4 = 144$$

En partant des valeurs $m_1$, $m_2$, $m_3$ , $m_4$, la masse moléculaire minimum serait de l'ordre de 1440.

Les valeurs expérimentales de l'analyse centésimale conduisent à écrire la formule brute suivante :

$$C_{58}\ H_{66}\ O_{31}\ N_4\ (OCH_3)_4$$

dont la masse moléculaire est M = 1 439. Les différents dosages effectués sur cette nitrolignine permettent de mettre en évidence les groupements fonctionnels suivants :

4 $-OCH_3$
4 -OH ou -COOH
6 -COO - R'
4 $-NO_2$

b - Méthylation à froid de la nitrolignine -

- Résultats expérimentaux -

En traitant la nitrolignine par la méthode décrite au chapitre II page 19, nous obtenons une méthylnitrolignine dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau V.9

TABLEAU V.9

| | | | |
|---|---|---|---|
| $-OCH_3$ | % | = | 18,68 |
| N | % | = | 2,81 |
| C | % | = | 53,70 |
| H | % | = | 5,87 |
| O | % | = | 37,62 |

Le nombre de fonctions méthylables, calculé d'après la formule citée au chapitre II, est de 5. La masse moléculaire de la nitrolignine méthylée serait alors de 1 495.

- Formule brute -

En considérant que la méthylnitrolignine contient 9 - $OCH_3$, sa formule brute peut s'écrire :

$C_{58}\ H_{61}\ O_{26}\ N_3\ (OCH_3)_9$ dont la masse moléculaire est M = 1495

c - Saponification de la nitrolignine -

- Résultats expérimentaux -

Une solution sodique de nitrolignine est soumise à ébullition sous reflux pendant trois heures. Par addition d'acide, une fraction insoluble est précipitée, puis filtrée, lavée et séchée à l'étuve à 40°C. Cette nitrolignine saponifiée est récupérée avec un rendement de 74 %. Les analyses ont donné les résultats présentés dans le tableau V.10.

TABLEAU V.10

| | | | |
|---|---|---|---|
| $-OCH_3$ | % | = | 8,34 |
| N | % | = | 2,54 |
| C | % | = | 42,85 |
| H | % | = | 4,59 |
| O | % | = | 50,02 |

- Masse moléculaire - Formule brute -

A chaque groupement $-OCH_3$ correspond une masse molaire $m_1$ = 372
A chaque atome d'azote fixé, correspond une masse molaire $m_2$ = 551.

La masse moléculaire minimum de la nitrolignine saponifiée serait donc de l'ordre de 1 110, et renfermerait 2 atomes d'azote et 3 groupements méthoxyles.

Les valeurs expérimentales de C, H, N permettent de calculer les nombres relatifs de ces atomes dans la lignine et conduisent à la formule brute

$$C_{37}\ H_{42}\ O_{32}\ (OCH_3)_3$$

dont la masse moléculaire est M = 1 119

- Conclusion -

Au cours de la saponification, deux atomes d'azote sont éliminés : on peut penser que ces atomes d'azote sont fixés sur un carbone secondaire de la chaîne latérale.

Par ailleurs, la nitrolignine saponifiée ne renferme que trois groupements méthoxyles (au lieu de quatre dans la nitrolignine initiale) : un groupement $-OCH_3$ doit se trouver sous la forme d'ester méthylique.
La diminution de la masse moléculaire, au cours de la saponification, est très importante puisqu'elle atteint la valeur de 320.

d - Méthylation de la nitrolignine saponifiée -

- Résultats expérimentaux -

Le tableau V.11 résume les résultats des différentes analyses.

TABLEAU V.11

| | | | |
|---|---|---|---|
| $-OCH_3$ | % | = | 18,40 |
| N | % | = | 1,66 |
| C | % | = | 44,63 |
| H | % | = | 5,07 |
| O | % | = | 48,64 |

Le nombre de fonctions méthylables est de 4.
La masse moléculaire, en se basant sur 7 groupements $OCH_3$, serait alors de 1 176.

- Formule brute -

L'analyse centésimale conduit à écrire la formule brute :

$C_{37}\ H_{38}\ O_{29}\ N_{1,4}\ (OCH_3)_7$ dont la masse moléculaire est

M = 1 184

## V - CONCLUSION -

L'analyse sommaire des liqueurs résiduaires nous permet de dégager certaines conclusions et de mieux comprendre le mécanisme de la délignification des végétaux par le dioxyde d'azote.

1 - La lignine est un polymère complexe, constitué d'unités phényl-propane, reliées entre elles par des liaisons éther et des liaisons carbone-carbone. Ce polymère est rattaché également à des unités d'hydrates de carbone, principalement par des liaisons acétal ou éther .Nous retrouvons environ 10 % (par rapport au bois) de substances à caractère osidique dans les liqueurs résiduaires. Une partie provient de la rupture des liaisons lignine-hydrates de carbone.

2 - Le dioxyde d'azote entraîne une nitration de la lignine, l'azote se fixant sous la forme de groupements nitro, principalement sur le cycle. La substitution en para de l'hydroxyle phénolique entraîne le déplacement de la chaîne propylique latérale. La substitution peut également s'effectuer en ortho et para de l'hydroxyle phénolique pour donner un composé dinitré. Quand il n'y a pas déplacement de la chaîne latérale, la nitration du cycle benzénique se produit en position ortho de l'hydroxyle phénolique (formation d'acide nitro-5 vanillique et de nitro-5 vanilline).

3 - La réaction du dioxyde d'azote sur le bois, se manifeste également par une déméthylation et une oxydation de la lignine (formation d'acides aromatiques et d'acide oxalique).

# APPENDICE

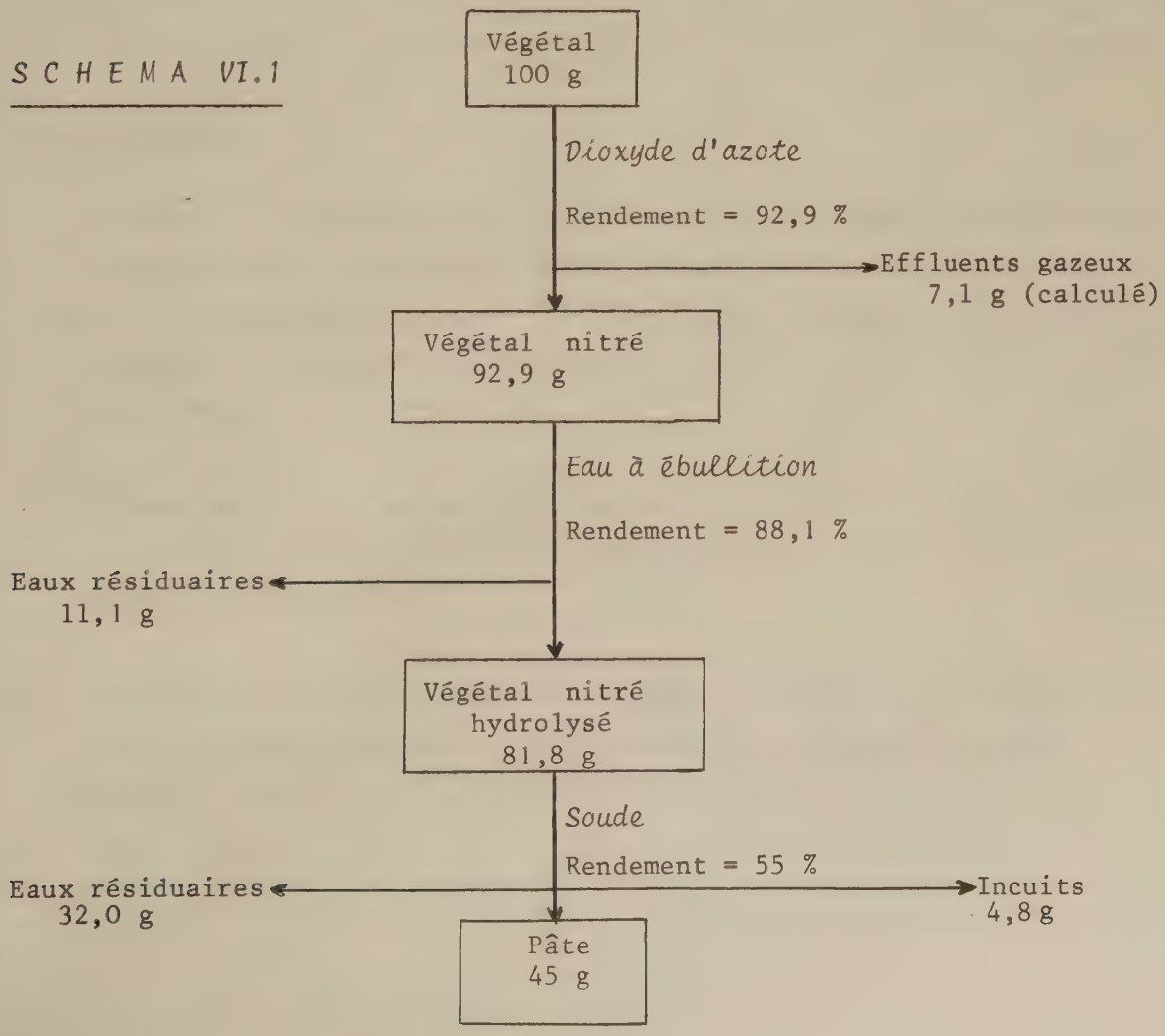
L'examen des indices chimiques et des caractéristiques physiques de la pâte obtenue par le procédé décrit au chapitre III, nous a conduit à penser que la délignification s'accompagnait d'une nitration et d'une oxydation des composants du bois. Il semble donc intéressant de pouvoir connaître la part que chacune d'elles représente dans les différentes phases du traitement. Dans une deuxième partie, nous étudierons plus en détail l'hydrolyse.

## I - DELIGNIFICATION ET NITRATION -

### 1 - Schéma général d'un traitement -

Nous avons représenté dans le schéma VI.1 le bilan des différentes phases d'une cuisson.

SCHEMA VI.1



2 - Taux d'azote et de lignine -

Après chaque stade du traitement précédemment décrit, nous dosons l'azote et la lignine présents dans le matériau "cellulosique" obtenu. Les résultats sont consignés dans le tableau VI.1.

TABLEAU VI.1

| | Taux d'azote % | Elimination de l'azote %/bois nitré | Taux de lignine % | Taux de délignification %/bois initial | Taux de délignification %/phase précédente |
|---|---|---|---|---|---|
| Végétal | 0,00 | - | 28,4 | - | - |
| Végétal nitré | 1,96 | - | 21,3 | 30,3 | 30,3 |
| Végétal nitré hydrolysé | 0,95 | 54,0 | 17,1 | 50,8 | 29,2 |
| Pâte | 0,09 | 97,0 | 1,76 | 97,3 | 94,4 |

3 - Conclusions -

a - Le traitement du végétal par le dioxyde d'azote gazeux entraîne une fixation d'azote importante et une délignification partielle. L'examen de coupes transversales effectuées sur du végétal nitré permet d'ailleurs de constater que les parois des cellules sont encore très lignifiées.

b - L'hydrolyse de ce végétal nitré permet d'en poursuivre la délignification ; les substances extraites entraînent avec elles, plus de la moitié de l'azote fixé.

c - L'extraction alcaline est essentiellement une phase de délignification ; parallèllement, le taux d'azote diminue considérablement. Le dioxyde d'azote est donc un réactif assez sélectif de la lignine.

## II - ETUDE DE L'HYDROLYSE -

### 1 - Acidité des liqueurs résiduaires -

#### a - Mesure du pH -

Les solutions obtenues à partir de l'hydrolyse ont un pH voisin de 1. Des dosages conductimétriques mettent en évidence la présence d'acides nitrique et nitreux.

Un exemple de ces dosages est donné dans le graphique VI.1. Le premier segment de droite correspond à la neutralisation de $HNO_3$ (soit un volume de 0,38 ml de soude normale x 0,976). Le deuxième à la neutralisation de $HNO_2$ (soit un volume de 0,25 ml de soude normale). Nous pouvons calculer le pH d'une telle solution.

Soit un mélange d'acides nitrique et nitreux. En solution, on a les réactions :

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

avec $$K = \frac{\left|H_3O^+\right| \cdot \left|NO_2^-\right|}{\left|HNO_2\right|}$$

D'autre part $\left|H_3O^+\right| = \left|NO_3^-\right| + \left|NO_2^-\right|$ (on néglige $OH^-$ puisqu'on est en milieu acide)

Appelons $C_1 = \left|NO_3^-\right|$

$C_2 = \left|HNO_2\right|$ (on néglige la fraction dissociée)

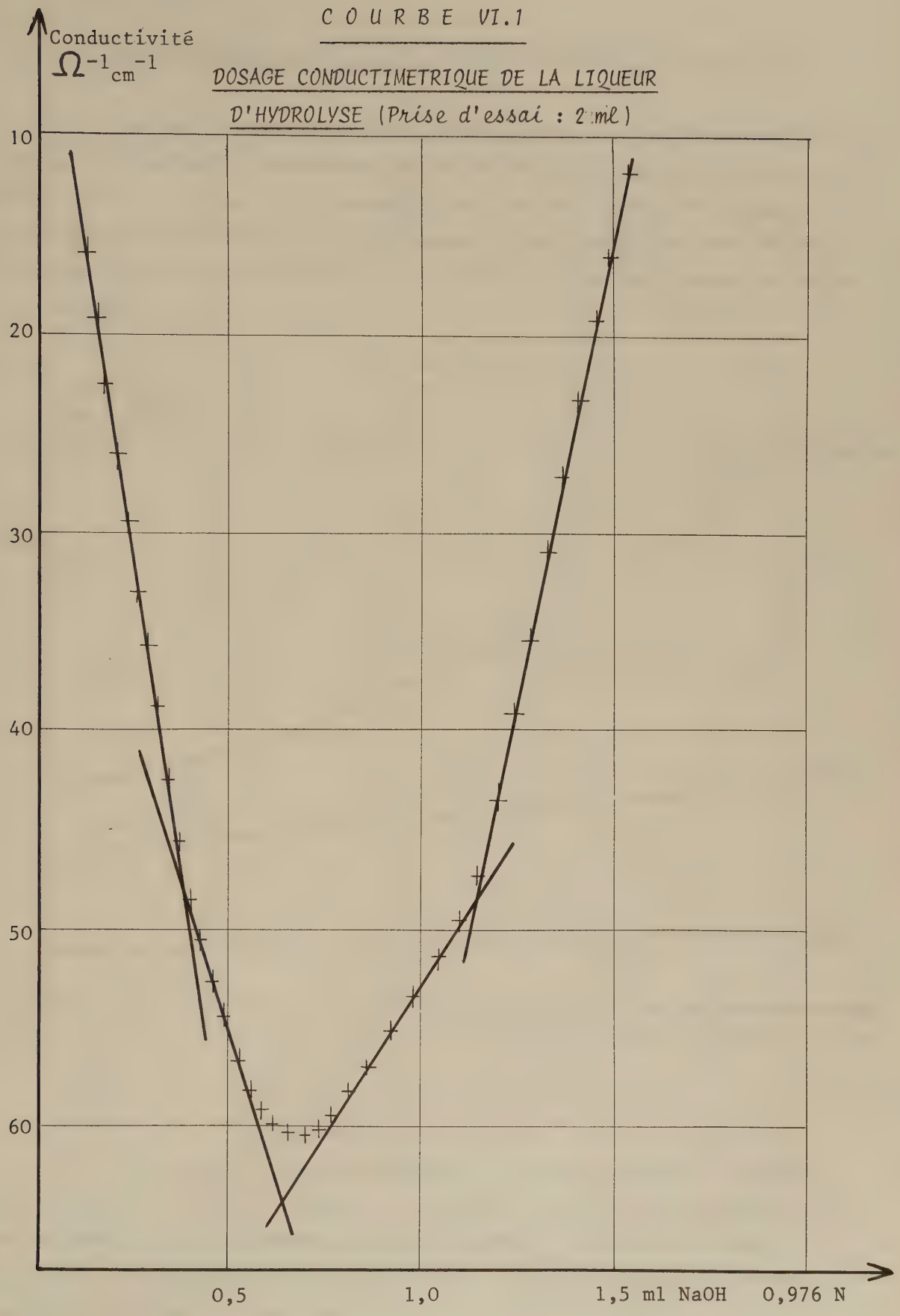
alors $$K = \frac{\left[\left|H_3O^+\right| - C_1\right] \cdot \left|H_3O^+\right|}{C_2}$$

d'où $$\boxed{pH = -\log \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4KC_2}}{2}}$$

L'application de ce calcul à l'exemple ci-dessus conduit à un pH de 0,72. Le pH mesuré est de 0,75. ($K_{HNO_2} = 4{,}5.10^{-4}$ à 25°C).

C O U R B E  VI.1

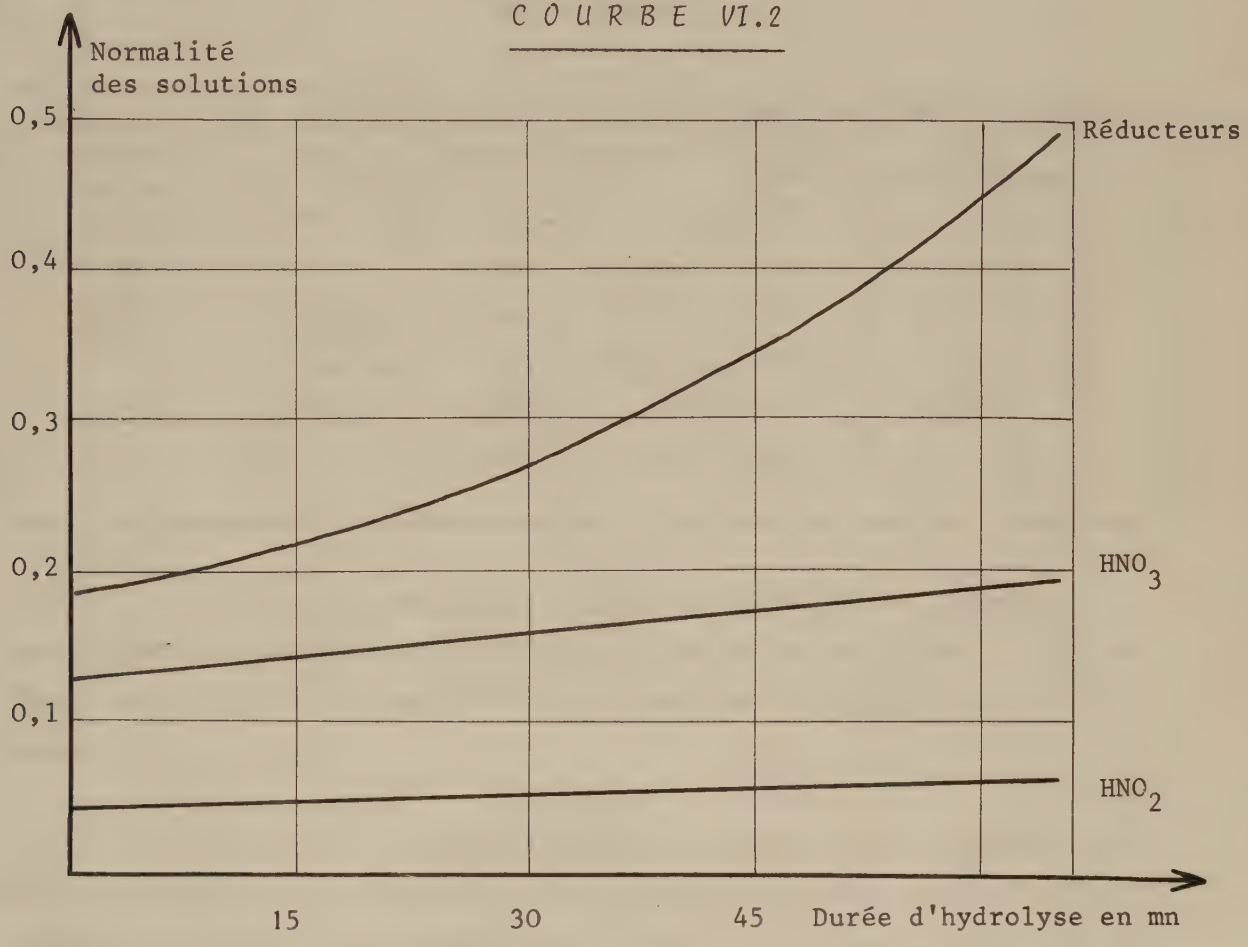
DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DE LA LIQUEUR D'HYDROLYSE (Prise d'essai : 2 ml)



b - Evolution du pH pour une durée variable de l'hydrolyse -

Les dosages conductimétriques effectués sur les liqueurs résiduaires de l'hydrolyse permettent de calculer les concentrations en acides nitrique et nitreux. La concentration des substances réductrices présentes est déterminée par des dosages d'oxydo-réduction. Les courbes VI.2 montrent l'évolution de ces concentrations pour les durées variables de l'hydrolyse.

COURBE VI.2




Le dioxyde d'azote se combine à l'eau pour donner un mélange équimoléculaire d'acides nitreux et nitrique. Mais la concentration en $HNO_3$ augmente plus rapidement que celle en $HNO_2$. On peut expliquer ce phénomène, car en solution diluée, l'acide nitreux se décompose assez facilement suivant la réaction :

$3HNO_2 \longrightarrow 2\ NO + HNO_3 + H_2O + Q$ avec Q = - 18,4 K calories

2 - Délignification au cours de l'hydrolyse -

L'hydrolyse n'est pas une phase de délignification proprement dite mais elle facilite beaucoup la mise en pâte par les solutions alcalines. L'évolution de certains indices de la pâte après hydrolyse et extraction alcaline, suivant la durée du traitement hydrolytique, est donnée dans le tableau VI.2 et représentée sur les courbes VI.3

TABLEAU VI.2

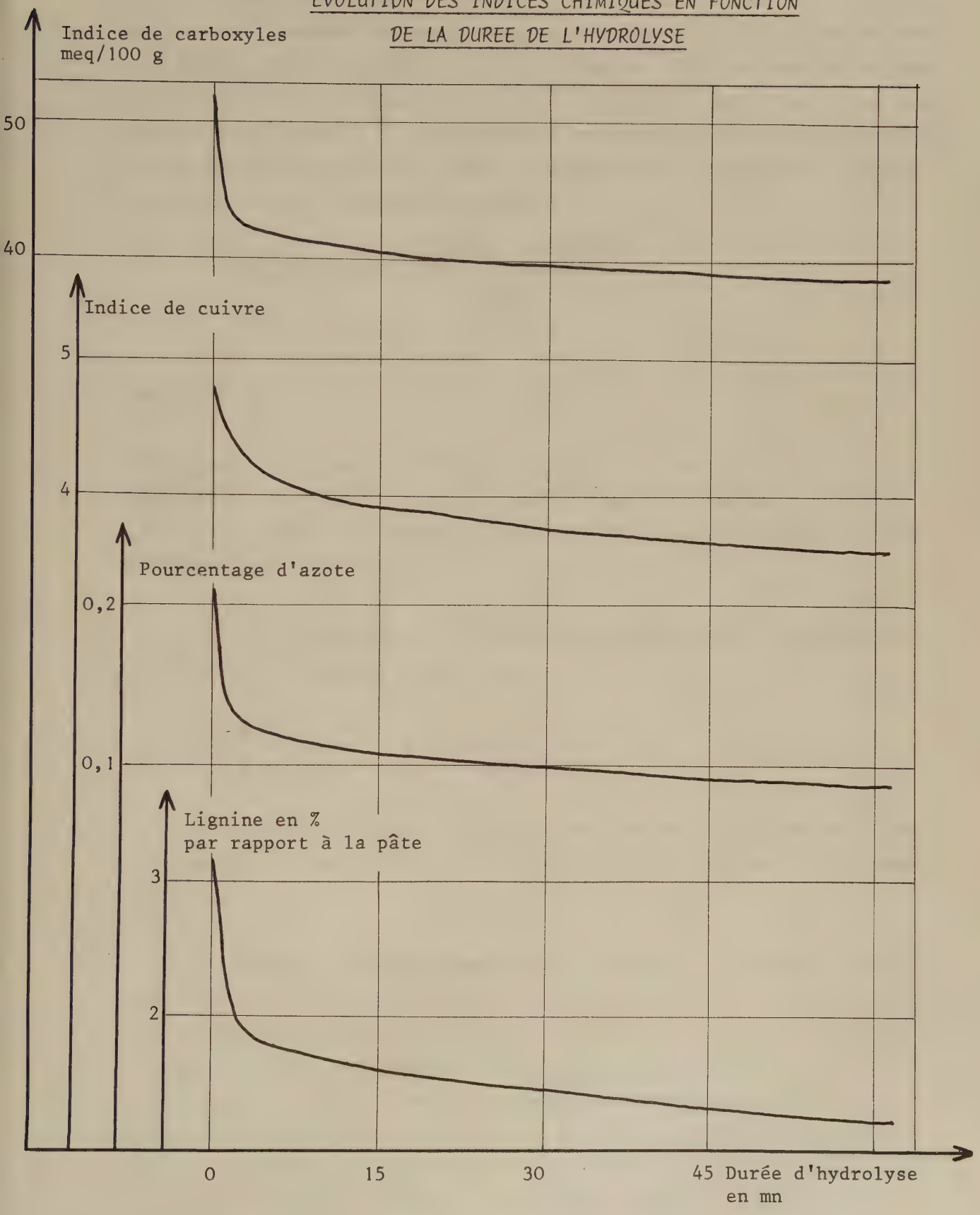
| Durée du traitement B en mn | Traitement C | Azote %/pâte | Lignine %/pâte | Degré de polymérisation moyen | Carboxyles méq/100g | Indice de cuivre |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | NaOH = 16 %/bois 2 heures 60°C | 0,214 | 2,84 | 754 | 51 | 4,8 |
| 5 | | 0,110 | 1,91 | 750 | 42 | 4,0 |
| 15 | | 0,103 | 1,75 | 770 | 41 | 3,8 |
| 30 | | 0,093 | 1,43 | 785 | 39,5 | 3,7 |
| 60 | | 0,089 | 1,45 | 780 | 38 | 3,8 |

Les valeurs élevées de l'indice de cuivre et de l'indice de carboxyles correspondent à une teneur élevée en oxycellulose, ce qui indique une notable dégradation de la cellulose au cours des divers traitements.

Les valeurs de tous les indices diminuent très rapidement au début de l'hydrolyse puis décroissent régulièrement. Leur évolution (augmentation du taux de carboxyles et de l'indice de cuivre, diminution du degré de polymérisation moyen) lorsque l'on diminue la durée de l'hydrolyse est identique à celle observée pendant la photodégradation de la cellulose.

C O U R B E VI.3

EVOLUTION DES INDICES CHIMIQUES EN FONCTION DE LA DUREE DE L'HYDROLYSE



Nous avons donc envisagé, à la suite des travaux de LE NEST (20) sur le vieillissement des matériaux cellulosiques, d'utiliser sa méthode pour définir la cinétique de la délignification. Les spectres du facteur de réflexion diffuse $\rho\infty$ (domaine U.V. et visible) des échantillons sont tracés sur un appareil à enregistrement automatique, le spectrophotomètre BECKMAN DK 2A, équipé d'une sphère d'intégration. On définit un "nombre de couleur relatif" exprimé en pourcent :

$$NCR\ \% = \frac{100\left(\frac{\Sigma a}{\Sigma s}\right)_t - \left(\frac{\Sigma a}{\Sigma s}\right)_o}{\left(\frac{\Sigma a}{\Sigma s}\right)_o}$$

dans lequel:

$\Sigma a$ $(cm^{-1})$ : section efficace spécifique d'absorption
$\Sigma s$ $(cm^{-1})$ : section efficace spécifique de diffusion

Les indices t et o sont attribués aux valeurs obtenues au cours de l'hydrolyse et sans hydrolyse.

La relation qui relie les sections efficaces et les facteurs de réflexion diffuse est donnée par :

$$\frac{\Sigma a}{\Sigma s} = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{1 - \rho\infty}{1 + \rho\infty}\right)^2$$

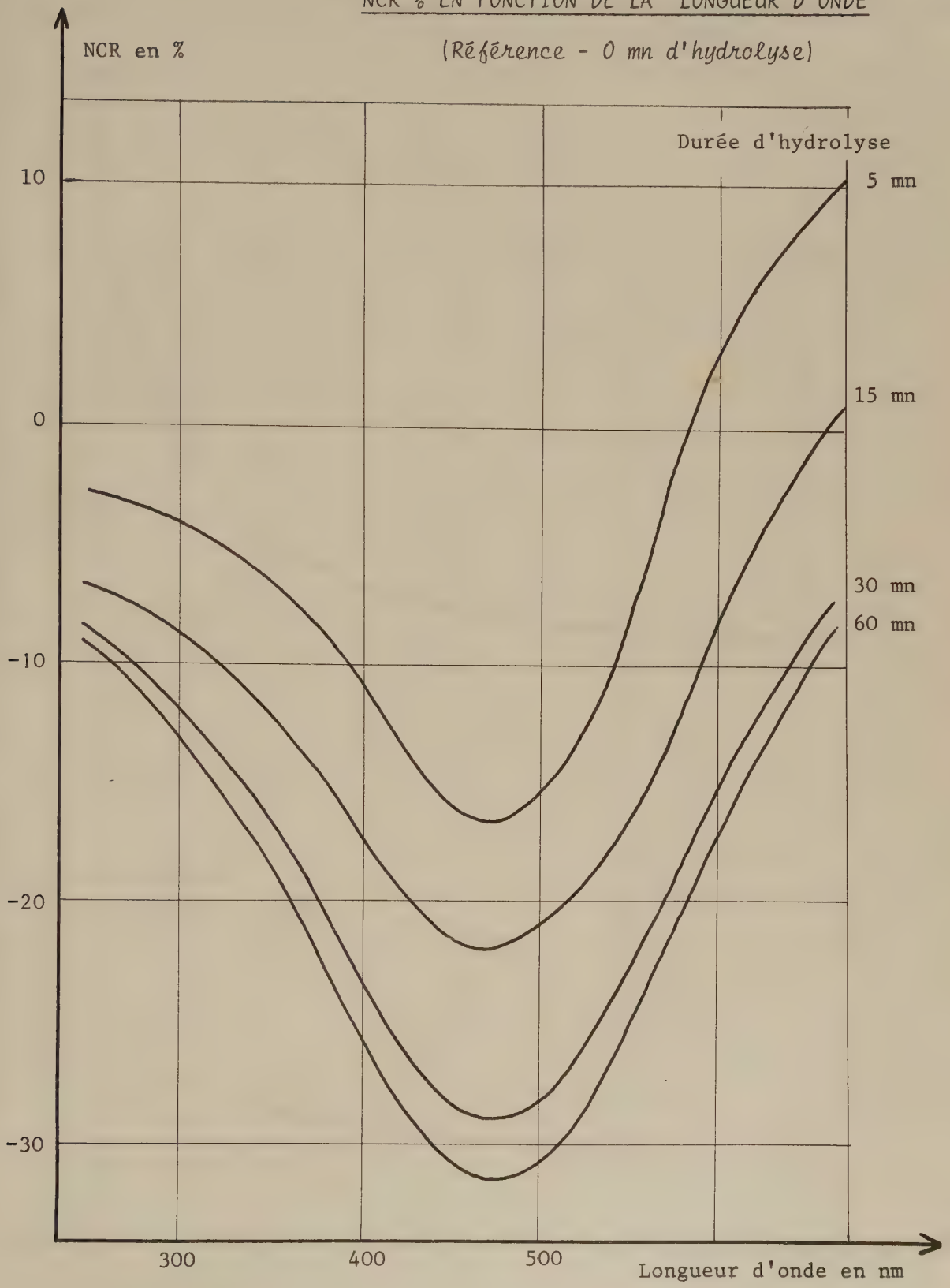
Ce rapport reste significatif des variations du facteur d'absorption $\Sigma a$ si la section efficace de diffusion $\Sigma s$ est relativement constante.

A partir des réponses spectrales données par l'appareil, nous pouvons tracer les variations du NCR pour chaque longueur d'onde (courbes VI.4). Ces courbes présentent un minimum pour 470 nm, qui correspond à la disparition d'un groupement chromophore. Nous calculons alors pour cette longueur d'onde, le NCR % des papiers, obtenus avec des durées variables de l'hydrolyse. La courbe VI.5 montre que le NCR % est en relation très étroite avec le taux de lignine présente dans l'échantillon. Ce pourrait être éventuellement une méthode physique de contrôle de la délignification d'un végétal.

C O U R B E  VI.4

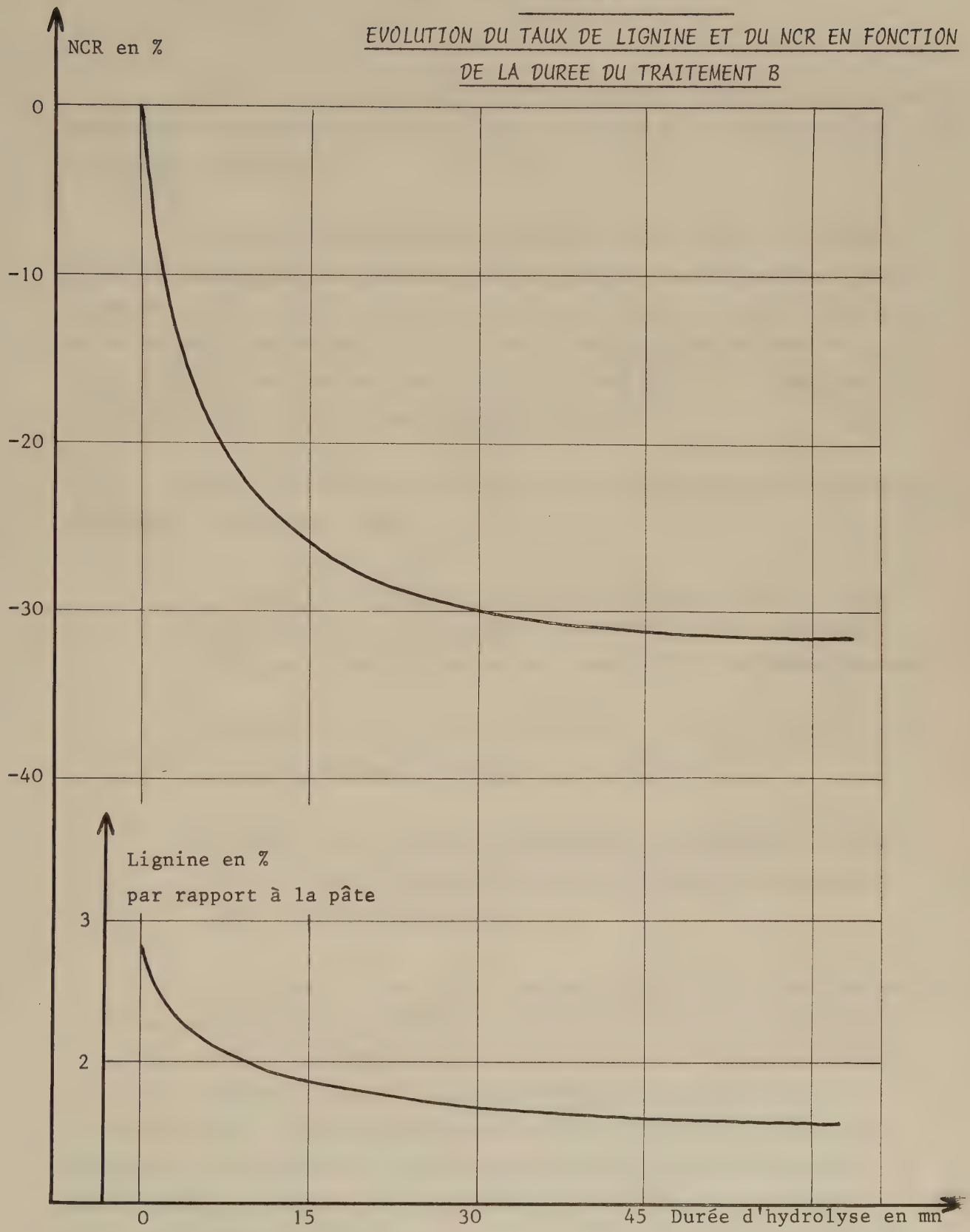
NCR % EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

(Référence - 0 mn d'hydrolyse)



C O U R B E  VI.5

EVOLUTION DU TAUX DE LIGNINE ET DU NCR EN FONCTION DE LA DUREE DU TRAITEMENT B



# CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier l'action du dioxyde d'azote gazeux sur les végétaux, en vue d'une application à la fabrication de pâtes chimiques cellulosiques.

Dans une première partie, nous avons donc étudié les possibilités de délignification du bois avec le dioxyde d'azote gazeux et nous avons défini les conditions optimales. Cette délignification comporte une suite de trois traitements : action sur le végétal d'un mélange de gaz ($N_2O_4$ - $NO_2$/Air ou oxygène), hydrolyse à l'eau à ébullition du végétal nitré, extraction par des solutions alcalines.

Parmi les principaux facteurs qui interviennent dans le premier traitement, nous avons relevé :

- l'humidité du végétal qui a une grande influence sur la pénétration du réactif gazeux à l'intérieur de la structure fibreuse : une siccité de 60 % semble être une bonne moyenne.

- l'espèce végétale ainsi que son état de division, par suite de la différence de perméabilité aux gaz.

- l'emploi d'une pression irrégulière, qui permet au dioxyde d'azote d'être transporté dans la structure par convection plutôt que par diffusion.

L'hydrolyse à l'eau à ébullition du végétal nitré a pour but de favoriser la pénétration ultérieure du réactif utilisé pour l'extraction alcaline et surtout de rompre des liaisons chimiques lignine-polyholoside. Au contact de l'eau, le dioxyde d'azote adsorbé par le végétal et n'ayant pas réagi, donne un mélange d'acides nitrique et nitreux, éliminés avec les substances nitrées solubles dans les eaux résiduaires, ce qui entraîne une économie de la consommation ultérieure en alcali. Cette hydrolyse est nécessaire, si l'on veut obtenir une pâte facile à défibrer avec un bon rendement.

L'extraction alcaline permet la mise en pâte du végétal nitré et hydrolysé. Nous avons montré que la consommation en alcali est très rapide au début, et d'autant plus rapide que le pourcentage de soude introduiteest plus faible et que la température est plus élevée. Cette phase est essentiellement une délignification par la mise en solution de nitrolignines et d'acides organiques insolubles dans l'eau et libérés lors de l'hydrolyse.

Nous avons ensuite étudié la possibilité d'effectuer l'extraction alcaline par l'ammoniac avec les avantages que procure l'utilisation de ce réactif : limitation du "peeling", concentration accrue des liqueurs résiduaires en sels d'ammonium (favorables si on envisage son utilisation comme engrais ou produits d'amendement des sols) prix de revient moins élevé que celui de la soude.

Les pâtes écrues obtenues par ce procédé sont bien délignifiées et donc faciles à blanchir. Cela se traduit par une économie de réactifs chimiques, une diminution du nombre des effluents et par suite de la pollution des cours d'eau.

Le raffinage des pâtes écrues ou blanchies est très rapide et permet d'améliorer sensiblement les caractéristiques des pâtes brutes.

La possibilité d'utiliser une telle pâte en papeterie, nous a conduit ensuite, à comparer ce procédé aux techniques traditionnelles de préparation de pâtes cellulosiques chimiques. L'utilisation du dioxyde d'azote présente de multiples avantages :

- Simplicité du matériel avec la possibilité d'utiliser les anciennes installations avec un minimum de modifications.

- Un cycle total de délignification relativement court et une basse température de traitement.

- Possibilité d'appliquer ce procédé à toutes les espèces végétales.

- Diminution de la pollution due aux effluents gazeux et liquides.

Dans une deuxième partie, nous avons essayé d'analyser les liqueurs résiduaires provenant de l'hydrolyse et de l'extraction alcaline.

La présence d'hydrates de carbone, principalement des mannanes et de l'acide galacturonique, permet d'envisager l'utilisation de la liqueur résiduaire d'hydrolyse, comme source de levures alimentaires et d'alcool éthylique.

L'hydrolyse des produits d'extraction montre la difficulté de séparer complètement la lignine des hydrates de carbone, ce qui confirme l'existence de liaisons chimiques entre eux.

L'étude plus approfondie d'une lignine d'extraction nous a permis de montrer le rôle du dioxyde d'azote dans la délignification. Son action sur la lignine se manifeste de plusieurs façons :

- addition d'azote sur le cycle des unités phényl-propane ou sur la chaine latérale, essentiellement sous forme de groupes nitro

- déplacement électrophile de la chaîne latérale et oxydation avec formation d'acides

- élimination de groupements méthoxyles.

Les nitrolignines sont d'ailleurs assez différentes suivant qu'elles proviennent de l'hydrolyse ou de l'extraction alcaline. Certes, l'allure de leurs spectres infra-rouge est identique, prouvant que ce sont des substances nitrées à structure aromatique ; mais la nitrolignine extraite de la solution d'hydrolyse possède une masse moléculaire plus faible et a subi une nitration et une déméthylation plus poussées.

Nous avons donc été amenés à étudier plus en détail l'hydrolyse. Nous avons pu montrer par différents dosages, la nécessité de ce traitement pour obtenir une pâte bien délignifiée et facile à défibrer. Une technique de mesure de la lumière rétrodiffusée dans le domaine

ultra-violet, effectuée directement sur la feuille obtenue, permet d'en apprécier la délignification au cours de l'hydrolyse.

Cette étude, très incomplète, est cependant intéressante du point de vue papetier ; nous pensons appliquer ce procédé aux pâtes écrues fortement lignifiées et obtenir ainsi des pâtes mi-blanchies en diminuant la pollution due aux agents classiques d'éclaircissement. D'autre part, l'étude de l'action du dioxyde d'azote gazeux sur les composés modèles de la lignine, ainsi que l'identification des substances obtenues, permettraient de mieux comprendre le mécanisme de la délignification.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


1 - A. ROBERT
*Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de GRENOBLE, 1957*

2 - H.I. BOLKER et M.M. SINGH
*Pulp and Paper Mag. Can., 1965, 66, T 165*

3 - L.P. CLERMONT et F. BENDER
*Pulp and Paper Mag. Can., 1961, 62, T 28*

4 - L.P. CLERMONT et F. BENDER
*Pulp and Paper Mag. Can., 1968, 69, 75*

5 - L.H. REYERSON
*Brevet U.S. n° 2.733.992 (7 février 1956)*

6 - L.P. CLERMONT et F. BENDER
*Brevet U.S. n° 3.218.226 (16 Novembre 1965)*

7 - J. SHIMODA
*Cellulose Industry Japan, 1936, 12, 3*
*Papier Fabr., 1936, 34, 137*

8 - G.C. WHITNACK, C.J. HOLFORD, E. SAINT-CLAIR GANTZ et G.B.L. SMITH
*Anal. Chem. 1951, 23, 464*

9 - N.D. CHERONIS et T.S. MA
*"Organic functional group analysis by micro and semimicro methods", Interscience Publishers, New York, 1964, p. 573*

10 - J.W.Z. TER HEULEN
*Bull. Soc. Chim. Belge, 1940, 49, 103*

11 - L. GATTERMANN
*Manuel pratique de chimie organique, Payot, PARIS, 1947, p. 93*

12 - F. BARNOUD
*Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de GRENOBLE, 1962, p. 56*

13 - Z. OSAWA, W.E. ERBY, K.V. SARKANEN, E. CARPENTIER et C. SCHUERCH
*T.A.P.P.I., 1963, 46, 79*

14 - M.L. KEE
*Ph. D. Dissertation., Mac Gill Univ., MONTREAL, mars 1968*

15 - K.V. SARKANEN, B. ERICSSON et J. SUZUKI
*"Lignin structure and reactions", Gould Ed., Am. Chem. Soc., WASHINGTON, 1966, p. 38*

16 - C. GUSTAFSSON et L. ANDERSEN
*Paperi ja Puu, 1955, 37, 1*

17 - F. FEIGL
*"Spot tests" Vol II, 4° éd., Elsevier Publishing Co, AMSTERDAM, 1954, p. 120*

18 - C.A. BUNTON, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, D.I.H. JACOBS, M.H. JONES, G.J. MINKOFF et R.I. REED
*J. Chem. Soc., 1950, Part III, 2628*

19 - I. SOBOLEV
*J. Org. Chem. 1961, 26, 5080*

20 - J.F. LE NEST
*Thèse de 3° Cycle présentée à la Faculté des Sciences de GRENOBLE, 1970*

Dernière Page d'une thèse

VU

GRENOBLE, le 5 Juin 1972

le Président de la thèse

Ph. TRAYNARD

Professeur à l'Université Scientifique et
Médicale de GRENOBLE I et
Directeur de l'Ecole Française de Papeterie

VU, et permis d'imprimer,

GRENOBLE, le 13 Juin 1972

M. SOUTIF

Président de l'Université Scientifique et
Médicale de GRENOBLE I

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

★

ÉCOLE FRANÇAISE DE PAPETERIE

44, avenue Félix-Viallet

GRENOBLE (Isère)

- Tél. (76) 44-84-80 -